Ueber die Einwirkung

von

Molybdäntrioxyd und Paramolybdaten

auf normale Vanadate

und

eine neue Bestimmungsmethode von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd neben einander.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am

8. August 1895

von

H. von Euler-Chelpin

aus Augsburg.

Opponenten:

Herr cand. phil. E. Koppel.
» » » Johs. Braun.
» Dr. » E. Sedlaczek.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstrasse 45/46.

Meinen Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0069

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I. Teil. Analytische Methoden 8

1. Bestimmung des als Sulfid gefällten Molybdäns als Trioxyd 11
2. Vereinfachung der Trennung von V_2O_5 und MoO_3 durch H_2S 13
3. Neue maassanalytische Bestimmung von V_2O_5 und MoO_3 . 16

Experimenteller Beweis für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Methode. 18

I. Bestimmung des MoO_3 18
II. » » V_2O_5 mit KBr + HCl. 20
III. Bestimmung des V_2O_5 mit KJ + HCl 21
IV. » » V_2O_5 und MoO_3 neben einander . . 22

II. Teil. Ueber die Einwirkung des Molybdäntrioxyds auf normale Vanadate und die Wechselwirkung von Vanadaten und Molybdaten 25

Historisches und Allgemeines 25

I. Alkalivanadiummolybdate 30
A. 1 Mol. KVO_3 + 1½ Mol. MoO_3 30
B. 1 » NH_4VO_3 + 1½ » » 31
C. 1 » NH_4VO_3 + 1 » » 32
D. 1 » KVO_3 + 1 » » 34
E. 1 » $NaVO_3$ + 1 » » 35
F. Umsetzungsprodukte von C 37
1. mit KCl 37
2. » NaCl. 38
3. » $BaCl_2$ 38

II. Alkalivanadinmolybdate. 44
I. Produkte der Einwirkung von MoO_3 auf Vanadate 44
A. Bildung von 3 $(NH_4)_2O$, 2 V_2O_5, 4 MoO_3 + x aq . . . 44
B. 1 Mol. NH_4VO_3 + ¼ MoO_3 46
C. 1 » NH_4VO_3 + ½ MoO_3 47
D. Verhalten von 5 $(NH_4)_2O$, 4 V_2O_5, 6 MoO_3 beim Umkrystallisieren 49

Seite

E. $5\,(NH_4)_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + KCl$ 50
F. Verhalten von $3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$ beim Umkrystallisieren 51
G. Umsetzungen von C mit überschüssigem $BaCl_2$ 51
H. » » C » nicht überschüssigem $BaCl_2$ . . 53
J. » » C » » » KCl . . 54
K. $KVO_3 + {}^1/_2\,MoO_3$ 58
II. Umsetzung zwischen Paramolybdaten und normalen Vanadaten 59
A. $2\,NH_4VO_3 + 3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3$ 60
B. $4\,NH_4VO_3 + 3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3$ 61
C. $2\,NaVO_3 + 3\,Na_2O,\ 7\,MoO_3$ 62
a) Umsetzung mit NH_4Cl 62
b) Umsetzung mit KCl 63
D. $2\,KVO_3 + 3\,K_2O,\ 7\,MoO_3$ 64

Einleitung.

Die schwierigeren Probleme der analytischen Chemie verdanken meistens dem Umstande Anregung und Lösung, dass wichtige Fragen aus Praxis und Theorie letztere dringend erheischen.

So haben die Untersuchungen der Salzsoolen und Mineralwasser die fein durchdachten Methoden zur Trennung der drei Halogenwasserstoffsäuren entstehen lassen, so ferner diejenigen über die Zusammensetzung der Rohsodalaugen und der Ultramarine scharfsinnige Scheidungswege für die mannigfaltigen Säuren des Schwefels gezeigt.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen über zahllose, lange Zeit unbekannte Verbindungen, die neben anderen Elementen zwei verschiedene Metallsäuren enthalten, die sogen. »komplexen Verbindungen«, konnten gleichfalls nicht durchgeführt werden, ohne dass ganz neue, hier entgegentretende analytische Aufgaben vorher gelöst wurden; dies war unter anderen auch bei der Erforschung der sogenannten »Vanadinmolybdate« für die Scheidung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd der Fall. —

In der vorliegenden Arbeit, welche zu dem Zweck unternommen wurde, unsere Kenntnisse über diese Körperklasse zu erweitern, findet sich eine Reihe bis jetzt unbekannter Salze beschrieben, deren mannigfaltige Verbindungsformen gleichfalls dringend erfordern, die bisher bekannten analytischen Methoden zu verbessern.

Die Resultate dieser Untersuchungen seien im Folgenden zusammengestellt:

I. Teil.

Analytische Methoden.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über komplexe Säuren[1]) beschreibt schon W. Gibbs Vanadinmolybdate, in welchen er Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd in folgender Weise bestimmt:

Aus der mit Salpetersäure oxydierten[2]) und ev. durch Natriumcarbonat neutralisierten Lösung der Alkalisalze wird mittels Quecksilberoxydulnitrat und etwas Quecksilberoxyd ein Gemenge von Quecksilbervanadat, Quecksilbermolybdat und Quecksilberoxyd gefällt. Der gesamte Niederschlag wird filtriert und getrocknet, im Platintiegel bei Luftzutritt zunächt gelinde erhitzt, und darauf mit einer gewogenen Menge wasserfreien gepulverten Natriumwolframats bei Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geschmolzen[3]). Von dem auf diese Weise ermittelten Totalgewicht der Säuren wird das Gewicht des Vanadinpentoxyds abgezogen, welches dadurch erhalten wird, dass das aus einer zweiten Probe in gleicher Weise gefällte Säuregemisch bei Luftzutritt bis zur Vertreibung der Gesamtmenge des Molybdäntrioxyds stark und anhaltend geglüht wird. Der Gehalt an Molybdäntrioxyd ergiebt sich also aus der Differenz beider Bestimmungen.

Ein weiteres von Gibbs vorgeschlagenes Verfahren zur Bestimmung beider Oxyde besteht darin, die Lösung des komplexen Vanadinmolybdats durch Kochen mit Ammoniak in ein Gemenge von Vanadat und Molybdat zu verwandeln und aus der stark konzentrierten Lösung durch 24stündige Einwirkung von überschüssigem Ammoniumchlorid Ammoniummetavanadat abzuscheiden. Der Gehalt desselben an Vanadinpentoxyd wird entweder durch Glühen ermittelt, oder man reduziert seine wässrige Lösung mittels Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure zu Vanadintetroxyd, und bestimmt dessen Menge durch Titration mit Kaliumpermanganat[4]).

Schliesslich schlägt Gibbs vor, den Gehalt dieser Verbindungen an Vanadinpentoxyd dadurch zu bestimmen, dass man dieselben mit Chlorwasserstoffsäure kocht, das sich entwickelnde Chlor in einer Lösung von Kaliumjodid auffängt, und das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat titriert[5]).

---

[1]) Proceedings of the Am. Academy 1883, S. 240—248.

[2]) Dies ist dann nötig, wenn die Verbindungen niedrige Oxyde des Vanadins enthalten.

[3]) Das Na_2WO_4 verhindert infolge seiner alkalischen Reaktion das Fortgehen des Molybdäntrioxyds (s. Gibbs, Proc. of Am. Ac. 1881, S. 63).

[4]) s. Angaben S. 20.

[5]) Praktisch untersucht hat Gibbs diesen Vorschlag nicht. Er spricht davon, dass diese Methode ihm bei der Untersuchung der Vanadinwolframate

Als in den folgenden Jahren das Studium dieser und ähnlicher hierher gehörender Verbindungen erweitert und vertieft wurde, unterzog man sämtliche Angaben von Gibbs einer genauen Revision.

Was die erstgenannte Methode betrifft, so ist es nach Milch[1]) und Liebert[2]) wohl möglich, bei der Säurebestimmung einen durch Ueberklettern der Substanz über den Tiegelrand leicht entstehenden Verlust durch geeignete Vorsichtsmaassregeln zu vermeiden, aber, nach den Angaben beider Autoren, gänzlich undurchführbar, das Molybdäntrioxyd aus dem Gemisch beider Säuren durch blosses Glühen zu verjagen. Die von Gibbs vorgeschlagene Differenzbestimmung kann also unmöglich zu richtigen Werten führen.

Der zweite von ihm gemachte Vorschlag — die Ausscheidung des Vanadins als Ammoniumvanadat mittels Ammonchlorid — stützt sich auf Angaben von Berzelius[3]), welche später von C. v. Hauer[4]), Claassen[5]), Bettendorf[6]), Gerland[7]), Carnot[8]) und Ditte[9]) untersucht bezw. modifiziert wurden. Weder Ditte noch Hauer gelang es jedoch, in dieser Weise eine quantitative Fällung des Vanadinpentoxydes zu bewirken, und am eingehendsten wurde dies von Holverscheit[10]) experimentell bewiesen. Auf die dritte von Gibbs angedeutete — jodometrische — Titrationsmethode soll später ausführlicher zurückgekommen werden.

Keine der von Gibbs angewandten Methoden gestattet somit eine einwandfreie direkte Bestimmung der beiden Säuren, ein Uebelstand, welcher durch ein von Milch[11]) ausgearbeitetes Verfahren gehoben wurde. Dasselbe ermöglicht, Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd sowohl von einander als auch von den Basen zu trennen und einzeln zur Wägung zu bringen, und wird in folgender Weise durchgeführt:

Das Salz wird in konzentrierter Schwefelsäure, nötigenfalls unter Erwärmen gelöst, die rote Lösung verdünnt und behufs Reduktion mit Methylalkohol bis zum Eintreten einer Blaufärbung gekocht. Nach Verjagen des überschüssigen Alkohols wird die Lösung hierauf in einer

---

ausgezeichnete Resultate gegeben habe (l. c. S. 250). Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass blosses Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht V_2O_4 giebt (vergl. S. 20 dieser Arbeit). Uebrigens rührt der Vorschlag nicht, wie Gibbs meint, von Mohr [dessen Titriermethode V. Aufl. S. 315, VI. Aufl. (Ed. Classen) S. 357] her, sondern ist bereits von Bunsen in seiner klassischen Arbeit »Ueber eine neue maassanalytische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit« (Annal. **86**, 265) gemacht worden.

[1]) Dissert., Berlin 1887. [2]) Dissert., Halle 1891. [3]) Pogg. Ann. **22**, 54.
[4]) Journ. prakt. Chem. (1856) **69**, 388. [5]) Amer. Chem. Journ. (1885) 349.
[6]) Pogg. Ann. (1877) **160**, 126—131. [7]) Berichte (1877) **10**, 1216.
[8]) Compt. rend. (1877) **104**, 1803. [9]) Compt. rend. (1877) **104**, 982.
[10]) Inaug.-Dissert., Berlin 1890. [11]) Inaug.-Dissert. 1887, S. 17.

Druckflasche mit Schwefelwasserstoff gesättigt und im Wasserbade $1^1/_2$—2 Stunden lang unter Druck erhitzt. Der Flascheninhalt wird nun nach dem Erkalten bis zur vollständigen Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, um das in Schwefelwasserstoffwasser etwas lösliche Molybdänsulfid vollständig zur Ausscheidung zu bringen, der abfiltrierte Niederschlag schliesslich mit ein wenig Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen, und das Sulfid auf mehrfache Weise behandelt.

Entweder wird es, nach Oxydation mit Königswasser und nach Vertreiben der gebildeten Schwefelsäure, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Metall oder Dioxyd verwandelt und als solches zur Wägung gebracht oder durch direktes vorsichtiges Erhitzen in demselben Gase in Disulfid übergeführt. Auch lässt sich das nach der Oxydation mittels Königswasser zurückbleibende Molybdäntrioxyd nach dem Lösen in Ammoniak mit Quecksilberoxydulnitrat fällen und durch Erhitzen mit der vierfachen Menge gewogenen reinen Bleioxyds das Quecksilber verflüchtigen und das Molybdäntrioxyd aus der Differenz berechnen.

Die von Molybdän befreite, das Vanadin als Tetroxyd enthaltende blau gefärbte Lösung wird je nach der Natur der vorhandenen Basis (welche selbstverständlich kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Oxyd sein darf) verschieden behandelt.

Ist Ammoniak zugegen, so wird sie eingedampft, der Rückstand in einer Platinschale zuerst gelinde, dann stärker geglüht und als Vanadinpentoxyd gewogen. Sind aber fixe Alkalien vorhanden, so wird die oxydierte Lösung durch Abdampfen möglichst von freier Säure befreit, mit Wasser aufgenommen, in der Wärme mit Ammoniak genau neutralisiert, und dann mit Quecksilberoxydulnitrat unter Zusatz frisch gefällten Quecksilberoxyds gefällt [1]).

Der Niederschlag wird mit Quecksilberoxydulnitrat - haltigem Wasser gewaschen und in der Weise in Vanadinpentoxyd verwandelt, dass die Hauptmenge vom Filter gespült und nach dem Eindampfen verglüht wird, während der auf dem Filter verbliebene Rest mit heisser verdünnter Salpetersäure dazu gelöst, auf dem Wasserbade zur Trocknis gedampft und nochmals geglüht wird [2]).

Sind fixe Alkalien in den zu untersuchenden Salzen vorhanden, so erfolgt deren Bestimmung in dem Filtrat von der mit Quecksilberoxydulnitrat erhaltenen Fällung (nach Entfernung des überschüssigen

[1]) Diese Methode ist eine Modifikation der von Berzelius angegebenen und rührt von Gibbs her (s. l. c. S. 244).

[2]) Auf diese Weise ist das Filtrum, dessen Kohle immer reduzierend auf die Vanadinsäure einwirkt, vollständig zu eliminieren (s. Liebert, l. c. S. 15).

Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff) als Sulfat. Ammoniak wird durch Destillation der Salze mittels Natronlauge in üblicher Weise ermittelt.

Die geschilderte, nach den Untersuchungen von Liebert und Milch festgelegte Methode der Trennung beider Säuren ist eine äusserst langwierige und mühsame, und Liebert hat es aus diesem Grunde vorgezogen, zur Abkürzung der Analyse das Molybdäntrioxyd aus der Differenz zu bestimmen. Nun machen es aber die zum Teil wenig charakteristischen Eigenschaften der hier in Betracht kommenden Körper, deren Zahl durch vorliegende Untersuchung wesentlich vermehrt wird, dringend wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, welches gestattet, exakter und schneller sowohl Vanadinpentoxyd als Molybdäntrioxyd in einer Probe zu bestimmen, um so das Verhältnis der beiden Säuren zu einander genauer zu kennen und gleichzeitg sich davon zu überzeugen, dass die erhaltenen Körper keine Gemenge sind.

Aus diesem Grunde wurde zunächst versucht, die von Milch vorgeschlagene gewichtsanalytische Methode zu verbessern, und zwar einmal dadurch, dass man statt der mühsamen und ungenauen Bestimmungsweise des als Sulfid gefällten Molybdäns eine einfachere setzte, sodann dadurch, dass man die 3—4 malige Fällung mittels Schwefelwasserstoff behufs Trennung der beiden Säuren abzukürzen versuchte.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen seien zunächst mitgeteilt:

I. Bestimmung des als Sulfid gefällten Molybdäns als Trioxyd.

Während man im allgemeinen der Ansicht ist[1]), dass sich das Molybdäntrioxyd aus der Auflösung der Ammoniaksalze nicht durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes zur Wägung bringen lässt, weil es sich beim Glühen verflüchtige, hat bereits Ullik[2]) nachgewiesen, dass man sehr wohl dies Verfahren zur Bestimmung des Molybdäns in Ammoniummolybdaten anwenden kann.

Hundeshagen[3]) hat dann das Molybdän in der Weise bestimmt, dass er es in üblicher Weise aus sulfammoniakalischen Lösungen mittels Chlorwasserstoffsäure als Sulfid fällte, und dieses durch wiederholtes Eindampfen mittels eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure durch Abrauchen der Säuren und gelindes Glühen in Trioxyd verwandelte.

Da das Vertreiben der Schwefelsäure wegen des lästigen Heraufkriechens der sich beim Erhitzen zum Teil reduzierenden Lösung des

[1]) z. B. B. Rose, Finkener II, S. 306.
[2]) Wiener Akad. Berichte 1867, **2**, 53.
[3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 141.

schwefelsauren Molybdäntrioxyds leicht zu Verlusten führt, verwandeln Friedheim und Meyer[1]) die durch Oxydation des Sulfids mittels Königswasser erhaltene, auf dem Wasserbade bis zur Schwefelsäureconsistenz eingedampfte Lösung durch Zugabe von Ammoniak in ein Gemenge von Ammoniummolybdat- und -sulfat, und entfernen durch gelindes Erhitzen aus diesem das Ammoniumsulfat und Ammoniak. Bei kleinen Mengen findet hierbei eine glatte Ueberführung in Trioxyd statt, bei grösseren ist dagegen das Vertreiben des Ammoniumsulfats gleichfalls unbequem.

Nun handelt es sich bei den hier zu untersuchenden Körpern durchweg um solche von hohem Molybdängehalt. Diese Modifikation ist also hier nicht anwendbar. Dagegen gelingt es, das Molybdänsulfid durch direktes Erhitzen in Molybdäntrioxyd zu verwandeln, wenn man folgendes Arbeitsverfahren einschlägt, wobei das beim Erhitzen des trockenen Sulfids stets eintretende, mit Feuererscheinung verbundene Decrepitieren vermieden wird.

Das aus sulfammoniakalischer Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder in später zu beschreibender Weise[2]) aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff gefällte Molydänsulfid wird nach vollständigem Absetzen abfiltriert. Der Niederschlag wird zunächst mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, dann mit einem solchen, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen. Das noch feuchte Filter wird in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und in demselben bei annähernd 100° getrocknet.

Nun wird vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis keine Kohlenwasserstoffgase mehr entweichen, dann wird der Deckel abgenommen, zunächst die an der Tiegelwandung haftende Kohle bei möglichst niederer Temperatur weggebrannt, und dann unter langsamer Steigerung der Temperatur alles Sulfid in Trioxyd verwandelt: die Ueberführung ist vollendet, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht. Das erkaltete Molybdäntrioxyd wird hierauf in Ammoniak gelöst und durch Filtrieren von etwa nicht veraschten Kohlenteilchen befreit, das Filtrat zur Trocknis gedampft, der Rückstand gelinde geglüht, bis alles Ammoniak entwichen und er gleichmässig gelb gefärbt ist, und schliesslich das Molybdäntrioxyd gewogen.

Die Genauigkeit dieser Methode ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

5.9492 g reinstes, dreimal umkrystallisiertes Ammoniummolybdat $3\,(NH_4)_2O$, $7\,MoO_3$, $4\,H_2O$ (enthaltend 81.55 pCt. MO_3) wurden zum Liter gelöst. Angewendet wurden zu jedem Versuch 50 ccm, enthaltend 0.24257 g.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. I, 77.

[2]) Siehe S. 14.

Arbeitsweise	MoO_3 gefunden in 50 ccm	
	g	in pCt.
Direktes Verdampfen nach Ullik	0.2428	100.11
	0.24295	100.17
Versetzen der Lösung mit Ammoniak, Zufügen von Ammoniumpolysulfid, Ansäuern mit HCl, Behandlung des Sulfids wie angegeben . . .	0.2430	110.19
	0.24285	100.13
Fällung mit H_2S unter Druck, Behandlung des Sulfids wie angegeben	0.2430	100.19
	0.2429	100.15

Es gelingt also, nach dieser Methode innerhalb 24 Stunden Resultate zu erzielen, welche den nach den alten Methoden in der doppelten Zeit erhaltenen an Genauigkeit überlegen sind.

2. Versuche, die Trennung der Molybdänsäure und Vanadinsäure durch Schwefelwasserstoff zu vereinfachen.

Wie oben (siehe S. 11) erwähnt, ist es nach den Angaben von Liebert und Milch zur vollständigen Trennung des Molybdäns und Vanadins notwendig, die Fällung mittels Schwefelwasserstoff drei bis viermal zu wiederholen.

Es wurde zunächst versucht, die von den genannten Autoren empfohlene Reduktion der Lösung mittels Methylalkohols gänzlich zu umgehen. Zu diesem Zweck wurden die gemischten Lösungen von Ammoniumvanadat und Ammoniumparamolybdat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und unter Druck mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Angewendet wurde eine Lösung von Ammoniumparamolybdat, deren Gehalt in folgenden 3 Bestimmungen durch direktes Eindampfen ermittelt wurde:

1. In 50 ccm einer Lösung zu 0.4685 g MO_3
2. » 50 » » » » 0.4687 » »
3. » 50 » » » » 0.4685 » »

also im Mittel zu 0.4686 g MO_3 in 50 ccm und festes[1]) Ammoniummetavanadat, dessen Gehalt an Vanadinpentoxyd durch Glühen und darauf folgendes oxydierendes Schmelzen gefunden wurde.

[1]) Eine Lösung von $AmVO_3$ konnte wegen der geringen Löslichkeit des Salzes nicht verwendet werden.

				Gefunden
1.	in 0.5596 g	Vanadat	zu 0.4338 g	= 77.52 pCt.
2.	» 0.5430 »	»	» 0.4202 »	= 77.57 »
3.	» 0.6926 »	»	» 0.5370 »	= 77.53 »

Gearbeitet wurde in folgender Weise:

Abgemessene Volumina des Ammoniummolybdats und abgewogene in wenig Wasser gelöste Mengen des Ammoniumvandanats wurden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.12 versetzt, auf etwa 500 ccm verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach weiterem Zusatz von ungefähr 200 ccm gesättigten Schwefelwasserstoffwassers wurde 2 Stunden lang unter Druck im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten der Schwefelwasserstoff aus der Lösung durch Einleiten von Luft vertrieben. Das Molybdänsulfid wurde nach der bereits angegebenen Methode behandelt[1]), und das Vanadintetroxyd enthaltende Filtrat eingeengt, mit rauchender Salpetersäure oxydiert, in einer Platinschale völlig zur Trockne gebracht, über freier Flamme von der Schwefelsäure befreit und durch allmählich gesteigertes Glühen in Vanadinpentoxyd übergeführt. So wurden die folgenden Werte erhalten:

Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
ccm der Lösung des Molybdates	= g MoO_3	g MoO_3	= pCt. MoO_3	g Vanadat	= g V_2O_5	g V_2O_5	= pCt. V_2O_5
50	0.4686	0.4659	99.42	0.6362	0.4933	0.4948	100.30
50	0.4686	0.4663	99.51	0.6040	0.4683	0.4694	100.23
50	0.4686	0.4657	99.38	0.4985	0.3865	0.3878	100.34

Gefunden im Mittel

99.44 pCt. des angewendeten MoO_3. 100.29 pCt. des angewendeten V_2O_5.

Die Trennung des Molybdäns von Vanadin durch einmalige Ausfällung in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Druck war also keine vollständige.

Um bessere Resultate zu erreichen wurde nunmehr die Lösung der Salze nach Zugabe der oben angegebenen Menge Chlorwasser-

[1]) Siehe S. 12.

Das in der Druckflasche und im Einleitungsrohr haftende Molybdänsulfid wurde mit rauchender Salpetersäure gelöst, diese Lösung auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trocknis gebracht und hierauf die Schwefelsäure über freier Flamme vertrieben. Der Rückstand wurde mit Ammoniak aufgenommen und später mit der Hauptmenge des Molybdäns vereinigt.

stoffsäure vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure — nicht mit Methylalkohol, wie dies Milch empfiehlt — reduziert, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Ueberschuss derselben vertrieben[1]).

Erhaltene Resultate:

Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
ccm der Lösung	= g MoO_3	g MoO_3	= pCt. MoO_3	g Vanadat	= g V_2O_5	g V_2O_5	= pCt. V_2O_5
50	0.4686	0.4671	99.68	0.6056	0.4696	0.4703	100.14
50	0.4686	0.4666	99.58	0.5426	0.4207	0.4216	100.20

Es wurden also gefunden im Mittel 99.63 pCt. des angewandten MoO_3 und 100.17 pCt. des angewandten V_2O_5.

Diese Resultate zeigen, dass eine vorhergehende Reduktion der Salzlösung die Trennung der Säuren befördert, sie aber doch nicht vollkommen herbeiführt.

Die Ergebnisse der folgenden Versuche beweisen, dass durch eine einmalige Wiederholung der Fällung durch Schwefelwasserstoff unter Druck dieser Fehler ausgeglichen wird.

Angewendet		Gefunden		Angewendet		Gefunden	
ccm der Lösung	= g MoO_3	g MoO_3	= pCt. MoO_3	g NH_4VO_3	= g V_2O_5	g V_2O_5	= pCt. V_2O_5
50	0.4686	0.4678	99.83	0.7771	0.6026	0.6028	100.03
25	0.2343	0.2341	99.91	0.8425	0.6533	0.6530	99.95
50	0.4686	—	—	0.4052	0.3142	0.3145	100.10
50	0.4686	0.4677	99.80	0.5879	0.4558	—	—
75	0.7029	0.7026	99.95	0.4221	0.3273	0.3274	100.03

Es wurden also gefunden im Mittel:

99.87 pCt. des angewandten Molybdäntrioxyds und 100.03 pCt. des angewandten V_2O_5.

Dreimaliges Fällen des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff unter Druck, wie dies Liebert vorschreibt, führte zu keinen anderen Resultaten.

[1]) Die Anwendung von Oxalsäure zur Reduktion hatte sich als unzweckmässig erwiesen wegen der später störenden Wirkung des sich bildenden Ammoniumoxalats beim Glühen des Vanadinpentoxyds.

Das günstige Ergebnis, welches für die Fällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff durch Reduktion mittels schwefliger Säure (an Stelle von Methylalkohol) herbeigeführt wird, ist offenbar dadurch veranlasst, dass letzterer leicht in geringer Menge in der Salzlösung zurückbleibt, und dann die Fällbarkeit des Sulfids herabmindert. Ausserdem ist es viel unbequemer, den durch sein wallendes Kochen leicht zu Verlusten Veranlassung gebenden überschüssigen Methylalkohol zu vertreiben, als die leicht entfernbare schweflige Säure.

Diese Vorteile im Verein mit der eben angegebenen Bestimmungsmethode des Molybdänsulfids ermöglichten es, in wesentlich kürzerer Zeit auf gewichtsanalytischem Wege zu exakten Resultaten zu gelangen, als dies bei den früher angewandten Methoden der Fall war [1]).

Nachdem die vorstehend geschilderte gewichtsanalytische Methode am Anfang der später zu beschreibenden Untersuchungen zur Anwendung gelangt war, gelang es, eine ebenso exakte, wie schnell ausführbare

3. Neue maassanalytische Methode für die Bestimmung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd

neben einander aufzufinden, über die nunmehr berichtet werden möge.

Die Grundlage der Methode ist die folgende:

Es ist von Holverscheit vorgeschlagen worden, das Vanadinpentoxyd jodometrisch dadurch zu bestimmen, dass man das Vanadat durch starke Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kaliumbromid in das der Verbindung V_2O_4 entsprechende Chlorid verwandelt (anwesende Molybdänsäure wird nicht reduziert) und aus der Menge des dadurch frei gewordenen Halogens, welches in einer Kaliumjodidlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert wird, die Menge des vorhandenen Vanadinpentoxyds berechnet.

[1]) Zur Bestimmung der Alkalien wurden bei den folgenden Versuchen beide Säuren mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt (siehe Seite 10) und nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff die Basis als Sulfat bestimmt. Ammoniak wurde mit Kalilauge destilliert und als Platin gewogen.

In Baryumverbindungen wurde aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Salzes das Metall durch Schwefelsäure ausgeschieden und als Sulfat gewogen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde das Salz mit einer gewogenen Menge normalen Natriumwolframats im Platintiegel bis zum ruhigen Fluss der Substanz erhitzt und nach dem Erkalten (über Schwefelsäure im Exsiccator) die Gewichtsabnahme ermittelt (siehe Seite 8).

Die Reaktion geht nach der Gleichung vor sich:

$$V_2O_5 + 2\,HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2.$$

Es wurde für die Zwecke der vorliegenden Arbeit ermittelt, dass eine mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung eines Molybdats nach der Gleichung:

$$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2$$

bei der Destillation im Bunsen'schen Apparat zerfällt, dass also aus der Menge des in Kaliumjodid aufgefangenen und mittels Thiosulfats bestimmten Jods der Gehalt eines Molybdats an Molybdäntrioxyd berechnet werden kann.

Es wurde des weiteren festgestellt, dass eine Lösung des Vanadintetroxyds bei der Destillation mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure quantitativ zu Vanadintrioxyd (V_2O_3) reduziert wird.

Unter Benutzung dieser drei Thatsachen ergiebt sich der folgende Gang der neuen Methode:

Die mit starker Chlorwasserstoffsäure und Kaliumbromid versetzte Lösung des Molybdänvanadats wird destilliert und die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Thiosulfat ermittelt. Es seien hierzu gebraucht a ccm.

Der Kolbeninhalt, welcher nun neben Vanadintetroxyd Molybdäntrioxyd enthält, wird mit Kaliumjodid, Chlorwasserstoffsäure und etwas syrupöser Phosphorsäure[1]) versetzt, wiederum destilliert, und die Menge des in der Vorlage absorbierten Jods wieder mit Natriumthiosulfat gemessen. Es seien dazu erforderlich b ccm Natriumthiosulfat.

Da nun die Reaktion bei der ersten Destillation nach der Gleichung:

1. $$V_2O_5 + 2\,HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2$$

bei der zweiten nach den Gleichungen

2. $$V_2O_4 + 2\,HJ = V_2O_3 + H_2O + J_2$$

und

3. $$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2$$

verläuft, muss bei letzterer durch die Reduktion von V_2O_4 zu V_2O_3 genau soviel Jod ausgeschieden werden, als dies bei der ersten Reduktion von V_2O_5 zu V_2O_4 der Fall war.

Es sind also von b ccm (gefunden bei der zweiten Destillation) a ccm Natriumthiosulfat (gefunden bei der ersten Destillation) abzuziehen, um diejenige Menge Thiosulfat zu erfahren, welche dem durch Reduktion des Molybdäntrioxyds ausgeschiedenen Jod entspricht. Aus der Differenz b — a ergiebt sich somit nach Gleichung 3 der Molybdängehalt der Verbindung.

---

[1]) Den Grund hierfür siehe Seite 22.

Experimenteller Beweis für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Methode.

I. Bestimmung des Molybdäntrioxyds
(frei und gebunden).

Eine von Pisani[1]) und von der Pfordten[2]) angegebene geprüfte maassanalytische Methode zur Bestimmung des Molybdäntrioxyds besteht in der Reduktion der Salzlösungen mittels Schwefeldioxyds und darauf folgender Oxydation des gebildeten Oxyds Mo_2O_3 mittels Kaliumpermanganat. Dieses Verfahren ist, da auch Vanadinpentoxyd durch Schwefeldioxyd reduziert wird, für die Analyse der Molybdänvanadate nicht anwendbar.

Mauro und Danesi[3]) fanden, dass Molybdäntrioxyd durch Jodwasserstoff nach der Gleichung

$$MoO_3 + 2\,HJ = MoO_2J + J + H_2O$$

reduziert wird, und benutzen diese Reaktion in folgender Weise zur maassanalytischen Bestimmung desselben.

0.2 bis 0.5 g des Molybdats werden im Glasrohr in ca. $2^1/_2$ ccm Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.19 gelöst, und unter Durchleiten von Kohlendioxyd $1^1/_2$ g im gleichen Gewicht H_2O gelöstes Kaliumjodid hinzugefügt; das zugeschmolzene Rohr wird 1—2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten geöffnet und der Inhalt mit viel Wasser verdünnt, worauf in einer Schüttelflasche das in Freiheit gesetzte Jod mittes einer Thiosulfatlösung zuletzt unter Zusatz von Stärke bestimmt wird.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur soll nach Angaben von Mauro und Danesi die Reaktion durchführbar sein, wenn man das in Chlorwasserstoffsäure gelöste Molybdat mit Kaliumjodid einige Stunden stehen lässt. 17 auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben als Resultat: 99.88 pCt. der angewandten Menge des Molybdäntrioxyds. —

Die ganze Operation lässt sich, wie bereits oben angedeutet, wesentlich durch die folgende Arbeitsmethode vereinfachen:

0.2—0.3 g des Molybdats werden im Zersetzungskolben des Bunsen'schen Apparates mit ca. 0.5—0.75 g Kaliumjodid und soviel Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.12 versetzt, dass die Flüssigkeit etwa $^2/_3$ des Kolbeninhaltes einnimmt. Nach Verbindung

[1]) Comptes rendus **59**, 301.
[2]) Ber. **15**, 1925 und Ann. **222**, 146.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie **20**, 507.

mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die Vorlage wird der Kolbeninhalt äusserst langsam erwärmt, und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt und die Gefahr des Zurücksteigens eingetreten ist. Ist das Jod vollkommen eingetrieben, d. i. sind keine roten Dämpfe mehr sichtbar, und ist der Kolbeninhalt hellgrün, so wird die Destillation sofort unterbrochen und das von Kaliumjodid in der Vorlage absorbierte Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Die folgenden Resultate wurden bei Anwendung von reinem sublimiertem Molybdäntrioxyd erhalten; dasselbe wurde vor dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure in Kaliumoxydhydrat gelöst.

Angewandt g MoO_3	Gebraucht ccm Thiosulfat	Gefunden	
		g MoO_3	pCt. MoO_3
0.2092	29.43	0.2086	99.71
0.2060	29.1	0.2066	100.29
0.2074	29.27	0.2075	100.05
0.2210	31.13	0.2207	99.87
0.3352	47.2	0.3349	99.91
0.4061	57.2	0.4056	99.88

Im Mittel gefunden: 99.95 pCt MoO_3.

Nicht minder genau ist das Verfahren für die Analyse der Molybdate:

Es wurde z. B. das Ammoniummolybdat

$$3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3,\ 4\,H_2O,$$

dessen Molybdänsäuregehalt durch Glühen bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks ermittelt wurde (siehe Seite 11), in beschriebener Weise untersucht.

Mittel aus drei gewichtsanalytischen Bestimmungen: 81.49 pCt. MoO_3.

Angewandt g Molybdat	Gebraucht ccm $Na_2S_2O_3$ 1 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0.00709 g MoO_3	Gefunden	
		g MoO_3	pCt. MoO_3
0.2674	30.8	0.2184	81.71
0.4418	50.8	0.3601	81.51
0.4075	40.7	0.3317	81.40

Im Mittel gefunden: 81.54 pCt MoO_3.

II. Bestimmung der Vanadinsäure mittels Kaliumbromid und Chlorwasserstoffsäure
(frei und gebunden).

Die von Czudnowicz angegebene, wiederholt geprüfte Methode [1]), Vanadinpentoxyd dadurch maassanalytisch zu bestimmen, dass die mit Schwefeldioxyd zu Vanadintetroxyd reduzierte Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert wird, ist wegen des gleichartigen Verhaltens der Molybdänsäure (siehe oben) für die maassanalytische Bestimmung des Vanadins in Molybdänvanadaten nicht anwendbar.

Wie schon erwähnt (siehe Seite 9), hat Gibbs vorgeschlagen, Vanadinpentoxyd dadurch jodometrisch zu bestimmen, dass man das Vanadat mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das nach der Gleichung

$$V_2O_5 + 2\,HCl = V_2O_4 + H_2O + Cl_2$$

freigemachte Chlor in einer Kaliumjodidlösung auffängt und titriert.

Dieser Vorschlag ist nach Untersuchungen von Rosenheim und Holverscheit absolut undurchführbar. Rosenheim [2]) erhielt nur $^2/_3$ der theoretischen Menge des Chlors und Holverscheit [3]) bestätigte dies, erhielt aber dadurch eine der Gleichung $V_2O_5 = V_2O_4 + O$ entsprechende Menge Halogens ausgeschieden, dass er statt der schwer zersetzbaren Chlorwasserstoffsäure die leichter oxydierbare Bromwasserstoffsäure d. h. ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Kaliumbromid zur Zersetzung anwandte. Der Fehler in 10 von ihm ausgeführten Analysen betrug ca. 0.1 pCt. Die Genauigkeit dieser Methode konnte durch Titration von Vanadinpentoxyd und Ammoniumvanadat bestätigt werden.

A. Titration des Vanadinpentoxyds.

Ca. 0.2 g dieser Substanz [4]) wurden im Destillationskolben in möglichst wenig konzentriertem Kaliumoxydhydrat aufgelöst und nach den Angaben Holverscheit's verfahren.

Angewandt g V_2O_5	Gebraucht ccm $Na_2S_2O_3$ 1 ccm = 0.004478 g V_2O_5	Gefunden	
		g V_2O_5	= pCt. V_2O_5
0.2447	54.7	0.2449	100.08
0.2302	51.3	0.2297	99.82
0.2035	45.45	0.20352	100.01

[1]) Litteratur. V. v. Klecki, Analytische Chemie des Vanadins, Hamburg 1894, S. 11—17.

[2]) Inaug.-Dissert. Berlin 1888 und Liebigs Annal. **251**, 197.

[3]) Inaug.-Dissert. Berlin 1890.

[4]) Reines Vanadinpentoxyd wurde nach den Angaben von Friedheim, Ber. **23**, 1507, dargestellt.

B. Titration des Ammoniummetavanadats.

Der Vanadinpentoxydgehalt des mehrfach umkrystallisierten und durch Alkohol gefällten Salzes wurde durch Gewichtsanalyse zu 77.14 pCt. V_2O_5 ermittelt.

Angewandt g VO_4NH_4	Gebraucht ccm $Na_2S_2O_3$ 1 ccm = 0.00445 g V_2O_5	Gefunden	
		g V_2O_5	= pCt. V_2O_5
0.3954	68.5	0.3047	77.07
0.5096	88.5	0.39406	77.32
0.2085	36.1	0.16075	77.09
0.1531	26.6	0.1182	77.20

Mittel: 77.23 pCt. V_2O_5.

Mittlerer Fehler: 0.09 pCt. V_2O_5. [1])

III. Verhalten des Vanadinpentoxyds bei Destillation mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure.

Wird das Vanadinpentoxyd anstatt mit Kaliumbromid mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird dasselbe weiter als zu Vanadintetroxyd, aber nur annähernd zu Vanadintrioxyd reduziert, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Angewandt		Gefunden		
g Vanadat	= g V_2O_5	g Jod	= g V_2O_5	= pCt. der angewandten Vanadinsäure [2])
0.2212	0.17054	0.45857	0.16465	96.55
0.3438	0.26507	0.72446	0.26011	98.13
0.1505	0.11603	0.30310	0.10883	93.80
0.2308	0.17794	0.48784	0.17516	98.44
0.2660	0.20508	0.56602	0.20323	99.10

[1]) Die Verbindung NH_4VO_3 enthält theoretisch 77.82 pCt. V_2O_5.

Das vorliegende Präparat war dadurch hergestellt worden, dass eine heisse gesättigte Lösung des Salzes mit absolutem Alkohol gefällt wurde.

Der Wassergehalt des Körpers wurde dann zu 3 Mol. H_2O ermittelt. Derselbe verschwindet in kurzer Zeit beim Stehen der Verbindung über Phosphorsäure vollkommen.

[2]) Berechnet auf Jod nach der Gleichung:

$$V_2O_5 + 4\,JH = V_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,J_2.$$

Diese mangelhaften Ergebnisse [1]) rühren offenbar daher, dass ein Oxyjodid entsteht, welches durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt wird. Man musste daher versuchen, dasselbe durch Zusatz einer stärkeren Säure zu zerstören. Hierfür konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden ist unstatthaft, da diese ja selbst aus Kaliumjodid Jod frei macht. Dagegen gelingt es in der That durch Zusatz von syrupöser Phosphorsäure Resultate zu erhalten, welche die Richtigkeit der Gleichung

$$V_2O_4 + 4\,HJ = V_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

erweisen.

Angewandt		Gefunden		
g Vanadat	= g V_2O_5	g Jod	= g V_2O_5	= pCt. der angewandten V_2O_5
0.2133	0.16445	0.45736	0.16422	99.86
0.1950	0.15034	0.41878	0.15037	100.02
0.3146	0.24255	0.67604	0.24274	100.08
0.3008	0.23192	0.64498	0.23159	99.86
0.1241	0.09568	0.26700	0.09587	100.20

Gefunden im Mittel: 100.002 der angewandten V_2O_5.

Mittlerer Versuchsfehler: 0.11 pCt.

IV. Maassanalytische Bestimmung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd neben einander nach der neuen Methode.

In Vorstehendem wurde bewiesen, dass Vanadinpentoxyd mit Kaliumbromid- bezw. jodid und Chlorwasserstoffsäure im Sinne der Gleichungen:

$$V_2O_5 = V_2O_4 + O \text{ und } V_2O_5 = V_2O_3 + O_2$$

zerlegt wird.

In Folgendem sei dargethan, dass bei unmittelbar aufeinanderfolgender Reduktion mit den genannten Salzen zuerst V_2O_5 in V_2O_4,

[1]) Noch unvollkommener war die Reduktion als man gelöstes Ammoniumvanadat mit Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzte und entweder nach längerem Stehen der Lösung in der Kälte oder nach dem Erhitzen auf 100° in derselben das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmte. (Zu gleichem Resultate kam Rosenheim. S. Dissertation S. 17.)

dann V_2O_4 in V_2O_3 verwandelt wird, also jedesmal die gleiche Menge Jod ausgeschieden wird.

Angewandt	Gebraucht ccm $Na_2S_2O_3$		Gefunden g V_2O_5	
g V_2O_5	nach Reduktion mit KBr	nach Reduktion mit KJ	1. Reduktion	2. Reduktion
0.1806	40.9	41.0	0.1804	0.1808
0.1439	32.6	32.6	0.14376	0.14376
0.1678	38	38.15	0.1676	0.1682

Auf Grund dieser Resultate ergiebt sich nun die nachstehende Arbeitsweise für die Analyse der Vanadinmolybdate: In den beide Säuren enthaltenden Salzen bezw. in den Salzgemengen wird nach den Angaben Holverscheits durch Destillation mit Kalinmbromid im Bunsen'schen Apparate V_2O_5 zu V_2O_4 reduziert und das dabei ausgeschiedene Jod titriert.

Hierauf wird die blaue Lösung mit einigen Krystallen von Kaliumjodid und 1—2 ccm syrupöser Phosphorsäure versetzt, noch etwas Chlorwasserstoffsäure zugegeben und die Destillation weitergeführt. Das in der Vorlage frei gewordene Jod wird mit $^1/_{20}$ Normallösung von Thiosulfat titriert.

Aus der ersten Bestimmung ergiebt sich der Gehalt an Vanadinpentoxyd, aus der Differenz beider der Gehalt an Molybdäntrioxyd.

In den folgenden Versuchen wurde in einem Gemisch von Ammoniummetavanadat und Ammoniumparamolybdat der Gehalt an beiden Säuren in ebenbeschriebener Weise bestimmt.

Angewandt		Gefunden		
g VO_3NH_4	= g V_2O_5	g V_2O_5	pCt. des angewandten VO_3NH_4	= pCt. des angewandten V_2O_5
0.3575	0.27563	0.27601	77.20	100.14
0.3104	0.23932	0.23941	77.13	100.04
0.2462	0.18982	0.19024	77.27	100.22
0.2096	0.16160	0.16150	77.05	99.94
0.1370	0.10562	0.10570	77.15	100.08

Mittlerer Fehler in der Vanadinsäurebestimmung: 0.108 pCt.

Angewandt		Gefunden		
g $3(NH_4)_2O$ $7MoO_3$, 4 aq.	= g MoO_3	g MoO_3	pCt. des angewandten $3(NH_4)_2O$ $7MoO_3$, 4 aq.	= pCt. der angewandten MoO_3
0.1846	0.15037	0.15005	80.20	99.79
0.2074	0.16895	0.16879	81.38	99.90
0.2180	0.17758	0.17729	81.32	99.84
0.3066	0.24975	0.24962	81.41	99.95
0.4131	0.33651	0.33607	81.35	99.87

Mittlerer Fehler in der Molybdänsäurebestimmung: 0.13 pCt.

Die vorstehend geschilderte Methode basiert auf einem bisher in der Maassanalyse nicht verwendeten Prinzip.

Man hat wohl versucht, die Halogenwasserstoffsäuren dadurch aus dem Gemenge ihrer Salze zu trennen, dass man, ausgehend von ihrer verschieden leichten Oxydierbarkeit dieselben durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln einzeln in Freiheit setzte. So z. B. hat man aus einem jod- und bromhaltigen Salz mittels As_2O_5 das Jod, sodann mittels $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ das Brom ausgeschieden [1]).

Hier benutzt man umgekehrt die verschiedene Beständigkeit der Halogenwasserstoffsäuren zu Bestimmung zweier ungleich reduzierbarer Metallsäuren neben einander.

[1]) Die gesammte Litteratur über diesen Gegenstand findet sich zusammengestellt bei Friedheim und Meyer: Ueber die quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, Zeitschr. anorg. Chem. I, 407. Natürlich wird sich auch aus einem Gemenge von Jodid und Bromid durch eine schwefelsaure Lösung eines Molybdats zuerst das Jod austreiben und durch darauf folgende Einwirkung der schwefelsauren Lösung eines Vanadats das Brom entfernen lassen. Ob diese Arbeitsweise vor den schon bekannten Methoden der Trennung der Halogene von einander einen Vorzug besitzt, bleibt zu untersuchen.

II. Teil.

Einwirkung von Molybdäntrioxyd und Paramolybdaten auf normale Vanadate.

Die von Friedheim und seinen Mitarbeitern angestellten Untersuchungen über sogenannte komplexe anorganische Verbindungen sind zunächst von dem Gesichtspunkte aus unternommen worden, die Natur dieser Körper dadurch aufzuklären, dass man den Reaktionsverlauf genau erforschte, welcher bei der Einwirkung einer Metallsäure, z. B. Vanadinpentoxyd auf das Salz einer anderen derartigen Verbindung, z. B. Natriumparawolframat entsteht. Hieraus und aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte werden dann Rückschlüsse auf die Natur der letzteren gemacht.

Einen weiteren Fortschritt für die Aufklärung der komplexen Verbindungen bildete die Erkenntnis, dass, je nach der Sättigungsstufe des zur Verwendung gelangenden Salzes verschiedenartig zusammengesetzte Reaktionsprodukte entstehen, dass also z. B. das Verhältnis von Vanadinpentoxyd zu Wolframtrioxyd in einem Wolframvanadat davon abhängt, ob normales oder saures Wolframat mit Vanadinpentoxyd behandelt wird.

Bald konnte des Weiteren festgelegt werden, dass auch die Natur der Basis in dem Ausgangsmaterial von Einfluss auf diejenige der enstehenden Verbindung ist: Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze ein und derselben Sättigungsstufe einer Säure geben unter Umständen bei im Uebrigen gleicher Behandlung mit ein und derselben Metallsäure ganz verschiedenartige Produkte, und bei der Umsetzung eines Salzes mit Salzen anderer Basen entstehen wieder neue Verbindungen.

Endlich ist erkannt worden, dass von grösster Wichtigkeit für die Zusammensetzung der entstehenden Verbindung die Mengenverhältnisse sind unter denen die Körper zur Einwirkung gelangen.

Während z. B. bei der Behandlung von 1 Mol. Monokaliumarsenat, KH_2AsO_4 mit 3 Mol. Molybdäntrioxyd eine Verbindung

$$As\begin{cases}OMoO_2 . OMoO_2 . OMoO_2OK\\OH\\OH\end{cases}$$

entsteht, bildet sich bei Anwendung einer geringeren Menge der Säure nicht etwa derselbe Körper und es hinterbleibt unangegriffenes Kaliumarsenat, sondern es wird ein Arsenmolybdat erzeugt, welches weniger als drei Moleküle Molybdäntrioxyd enthält.

Die Berücksichtigung sämtlicher hier angeführter Gesichtspunkte ist erforderlich, wenn man sich ein klares Bild von der Natur der, bisher als komplex betrachteten zahlreichen anorganischen Verbindungen verschaffen will. —

Für die Körper, die ausser Alkali Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd enthalten, die sogenannten »Vanadinmolybdate«, ist dies bisher nur zum Teil geschehen, und zwar in methodischer Weise nur insofern, als sowohl die Einwirkung des Molybdäntrioxyds auf normales Alkalivanadat, als auch diejenige des Vanadinpentoxyds auf normales und saures Molybdat von Friedheim und Liebert[1]) untersucht worden ist.

Die hierbei erhaltenen Resultate sind zum Teil für das Verständnis der folgenden mitzuteilenden Untersuchung von Wichtigkeit und seien deswegen kurz angeführt:

Gibbs erhielt durch Eintragen von Molybdäntrioxyd in eine kochende wässrige Lösung von Ammoniummetavanadat eine dunkel orangerote Flüssigkeit, aus der sich citronengelbe, spitz oktaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $2(NH_4)_2O, 1V_2O_5, 6MoO_3, 5aq$ bildeten und bei längerer Einwirkung der Molybdänsäure eine olivgrüne[2]) Lösung, welche gelbe Nadeln: $8(NH_4)_2O, V_2O_5, 18MoO_3 + 15aq$ entstehen lässt.

Als Milch[3]) den Versuch von Gibbs wiederholte, erhielt er aus der Lösung seidenglänzende Nadeln von der Zusammensetzung

$$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3, 7H_2O,$$

nachdem sich vorher überschüssige gelöste Molybdänsäure aus derselben wieder ausgeschieden hatte.

Friedheim und Liebert verfuhren nun zunächst wie Gibbs, d. h. sie kochten Ammonvanadat mit Molybdäntrioxyd. Sie beobachteten hierbei, dass Vanadinpentoxyd ausgeschieden wurde, dass sich aus der erhaltenen gelbroten Lösung dann Molybdäntrioxyd ab-

[1]) Berichte **24**, 1174 und Liebert, Dissertation. Halle 1891.

[2]) Unzweifelhaft in Folge erlittener Reduktion.

[3]) loc. cit.

schied, und dass schliesslich gelbe, weizenkornartige Krystalle von der Zusammensetzung

$$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3, 10aq$$

entstanden.

Somit schien es, dass sich unter den gleichen Versuchsbedingungen vier ganz verschiedenartig zusammengesetzte Verbindungen

a) $2(NH_4)_2O \quad V_2O_5 \quad 6MoO_3 + 5aq$
b) $8(NH_4)_2O \quad V_2O_5 \; 18MoO_3 + 15aq$
c) $3(NH_4)_2O \; 2V_2O_5 \quad 4MoO_3 + 7aq$
d) $5(NH_4)_2O \; 2V_2O_5 \; 12MoO_3 + 10aq$

bilden, von denen nach Friedheim und Liebert die Körper a) und b) vermutlich identisch sind.

Die genannten Autoren haben nun erkannt, dass die Natur der entstehenden Körper insofern von den zur Anwendung gelangenden Versuchsbedingungen abhängt, als beim Absättigen des Vanadats mit MoO_3 auf dem Wasserbade die Verbindung $3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + xaq$, dagegen bei andauerndem Kochen $5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$ entsteht, und ausserdem im ersteren Falle saures Vanadat gebildet wird, so dass — die Untersuchung wurde auch auf Kaliumvanadat ausgedehnt — von ihnen die in folgender Tabelle dargestellten Resultate erhalten wurden.

Ausgangskörper	Art der Behandlung	Reaktionsprodukte		
		a	b	c
KVO_3	mit MoO_3 gekocht, bis keine Aufnahme mehr stattfindet	beim Kochen abgeschiedenes Vanadinpentoxyd	aus der Lösung sich abscheidendes überschüssiges MoO_3	$5H_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 12aq$
NH_4VO_3				$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 10aq$
NH_4VO_3	mit MoO_3 auf dem Wasserbade	aus der Lösung: $3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 11H_2O$		$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4H_2O$

Aus diesen Ergebnissen ziehen sie folgende Schlüsse: Das Entstehen des sauren Vanadats bezw. das Ausscheiden des Vanadinpentoxyds beweist, dass das Molybdäntrioxyd dem Vanadat wie jede andere Säure Basis entzieht, d. h. neben saurem Vanadat saures Molybdat gebildet wird, die sich dann zu Doppelsalzen vereinigen, in denen die Sättigungsstufe der einzelnen Säuren abhängt von der Menge des zur Anwendung gelangten Molybdäntrioxyds.

Die Verbindungen $5R_2O, 2V_2O_5\ 12MoO_3$, die durch anhaltendes Kochen gebildet werden, sind zu betrachten als

$$R_2O, 2V_2O_5 + 4(R_2O, 3MoO_3),$$

also als Doppelsalz von Divanadat mit Trimolybdat, während der bei Anwendung von weniger Molybdäntrioxyd entstehende Körper

$$3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$$

aufzufassen ist als

$$R_2O\ 2V_2O_5 + 2(R_2O, 2MoO_3),$$

d. h. Divanadat und Dimolybdat.

Wie nun ein Dimolybdat durch Zufuhr von MoO_3 in ein saures Salz verwandelt werden kann, gelingt es auch durch Behandeln der weissen Nadeln des Divanadindimolybdates mit Molybdäntrioxyd die gelben Krystalle des Divanadintrimolybdats zu bilden und umgekehrt durch Entziehen von Molybdäntrioxyd, d. h. durch Zusatz von Basis, die letztere Verbindung in die erstere überzuführen, eine Stütze für die Richtigkeit der auseinandergesetzten Auffassung jener Verbindungen, die später[1]) dahin erweitert wurde, dass man sie nicht mehr als Molekularverbindungen, sondern als Kondensationsprodukte, nämlich

$$3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 \quad \text{als} \quad \begin{array}{l} OV<\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix} \\ \quad\ \ \diagdown \\ \quad\ \ O \\ \\ OV(OMoO_2 . OR)_2 \end{array}$$

und

$$5R_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 \quad \text{als} \quad \begin{array}{l} OV<\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix} \\ \quad\ \ \diagdown \\ \quad\ \ O \\ \\ HOV\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>MoO<\begin{matrix}OMoO_2 . OR\\OMoO_2 . OR\end{matrix}\right)_2 \end{array}$$

betrachtete.

Nach beiden Anschauungen erscheint die früher vertretene Ansicht, dass es sich bei diesen Verbindungen um Salze besonderer Vanadinmolybdänsäuren handelt, wie ersichtlich, ganz überflüssig, und so haben auch in der That die von sämtlichen genannten Autoren unternommenen Versuche, eine freie Vanadinmolybdänsäure darzustellen, zu keinem positiven Ergebnis geführt[2]). —

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **6**, 288.

[2]) Der Vollständigkeit halber sei angeführt, dass Gibbs auch gezeigt hat, dass aus Ammoniummolybdat und V_2O_5 gleichfalls ein Vanadinmolybdat entsteht. Er erhielt durch Umsetzen der hierbei gebildeten roten Lösung mit $BaCl_2$ eine Baryumverbindung, $5BaO, 2V_2O_5, 16MoO_3 + 29aq$, Milch

Da es bei der vorliegenden Arbeit sich in erster Linie um die Einwirkung des Molybdäntrioxyds auf Vanadate handelt, kann eine weitere Erörterung dieses Teils der bisherigen Untersuchungen unterbleiben.

Die geschilderten Ergebnisse lassen nun klar erkennen, dass zweifelsohne die Menge des angewendeten Molybdäntrioxyds auf den Reaktionsverlauf zwischen ihm und normalem Vanadat von Einfluss ist.

In welcher Abhängigkeit derselbe jedoch von ersterer steht, dies ist noch nicht ermittelt worden, und an diesem Punkte der Untersuchungen setzt die vorliegende auf Veranlassung von Hrn. Privatdozenten Dr. C. Friedheim unternommene Arbeit ein.

Es sei gleich hier vorausgeschickt, dass die beiden erwähnten Ammoniumverbindungen die gelben Krystalle $5(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$,

aus der erhaltenen Lösung direkt den Körper $10(NH_4)_2O, 3V_2O_5, 24MoO_3 + 10$ aq. Friedheim und Liebert haben auch diese Verhältnisse in der geschilderten Weise klarzulegen versucht, und sind dabei zu den in der folgenden Tabelle erhaltenen Resultaten gelangt:

Es wurde behandelt	mit	Produkte der Einwirkung beider Körper aufeinander			
		1	2	3	4
$5(NH_4)_2O$, $12MoO_3$	V_2O_5 unter anhaltendem Kochen	Ausgeschiedenes Molybdänsäurehydrat	$2(NH_4)_2O$, $V_2O_5, 6MoO_3 + 6$ aq, ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle	$3(NH_4)_2O$, $V_2O_5, 4MoO_3 + 7$ aq, schwach gelbliche, glänzende Nadeln	Dieser Körper wurde auch von Ditte (Compt. rend. **102**, 757) auf gleichem Wege erhalten
$5K_2O, 12MoO_3$	do.	do.	$2K_2O, V_2O_5, 6MoO_3 + 6$ aq, schwer lösliche, gelbe Krystallaggregate	—	—
K_2O, MoO_3	do.	do.	$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 12$ aq, ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle	$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 8$ aq, gelblich weisse, sehr leicht lösliche Nadeln	$K_2O, 2V_2O_5 + 4$ aq, rote rhomboedrische Krystalle
$5R_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$ $2R_2O, V_2O_5, 6MoO_3$	$BaCl_2$ in der Kälte	$7BaO, 3V_2O_5, 18MoO_3 + 36$ aq, gelbe, schwer lösliche Krystalle	—	—	—

12 MoO_3 und die weissen Nadeln 3 R_2O, 2 V_2O_5, 4 MoO_3 Repräsentanten zweier ganzer Körperklassen sind.

Zahlreichen intensiv gelbgefärbten Körpern steht eine nicht minder grosse Zahl schwach gefärbter oder weisser Verbindungen gegenüber. Die ersteren sind schwer oder unlöslich in Wasser, die letzteren ungemein leicht löslich, beide unterscheiden sich scharf in ihren Reaktionen und sind, wie gezeigt werden soll, obgleich sie dieselben Komponenten enthalten, ganz verschiedenartige, wohlcharakterisierte chemische Verbindungen.

Am Schlusse der Arbeit finden sich in tabellarischer Form sämmtliche nun zu beschreibende Verbindungen zusammengestellt.

I. Alkalivanadiummolybdate.

Untersucht man systematisch die Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf normales Ammoniumvanadat, so findet man bald, dass eine ganz scharfe Grenze für die Bildungsweise der soeben erwähnten Reihen besteht. Sobald ein oder mehrere Moleküle MoO_3 auf 1 Mol. NH_4VO_3 einwirken, entstehen ausschliesslich oder in der Hauptsache gelbe Verbindungen, welche »Alkalivanadiummolybdate«[1]) genannt werden mögen, bei weniger Säure dagegen die weissen Körper.

Arbeitet man wie Liebert, d. h. kocht man, so zersetzt sich das Vanadat unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd, der Reaktionsverlauf ist also gestört, wendet man dagegen Trioxyd bei niederer Temperatur an, so ist dies nicht der Fall.

Am klarsten ist der Reaktionsverlauf bei der

A. Einwirkung von $1^1/_2$ Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KVO_3, (K_2O, V_2O_5, $3MoO_3$).

Lässt man MoO_3 auf das Vanadat einwirken, so geht es zunächst leicht, zuletzt nur beim Kochen in Lösung, und aus der gelbroten Flüssigkeit scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten zunächst ein Gemenge aus von olivgrünen mikrokrystallinischen Massen und gelben zweiaxigen anscheinend monoklinen Krystallen, worauf schliesslich die mikrokrystallinische — in kaltem Wasser fast unlösliche — in heissem Wasser sehr schwer lösliche Verbindung rein erhalten wird. Die gelben grösseren Krystalle sind identisch mit der von Liebert erhaltenen Verbindung

$$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3, 12aq,$$

die mikrokrystallinischen Massen, welche früher, wie erwähnt, für Molybdäntrioxyd, welches sich wieder ausscheidet, gehalten wurden, sind ein anderes wohlcharakterisiertes Kaliumvanadiummolybdat[2]).

[1]) Die Wahl des Namens soll später erörtert werden.

[2]) Der analoge Versuch mit $NaVO_3$ führte zu keiner wohldefinierten Verbindung.

Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung
$2K_2O$, $2V_2O_5$, $5MoO_3$, 10 aq.

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	Mittel in pCt.		
0.1033	0.1445 K_2O	13.10	13.15	0.14	2
1.2216	0.1612 K_2O	13.19			
0.2282	0.0570 V_2O_5	24.98	24.93	0.136	2
0.2360	0.06875 V_2O_5	24.89			
0.2282	0.11365 MoO_3	49.80	49.74	0.345	5
0.2360	0.11720 MoO_3	49.68			
			12.18 H_2O	0.677	10

	Berechnet	Gefunden		
K_2O	12.94	13.10	13.19	pCt.
V_2O_5	25.11	24.98	24.89	»
MoO_3	49.56	49.80	49.68	»
H_2O	12.39	12.12	12.24	»

Es entstehen somit bei der Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf normales Kaliumvanadat 2 Verbindungen

$$5K_2O,\ 2V_2O_5,\ 12\ MoO_3$$

und

$$2K_2O,\ 2V_2O_5,\ 5\ MoO_3$$

und eine der letzteren entsprechende Ammoniumverbindung bildet sich unter gleichen Verhältnissen bei der

B. Einwirkung von NH_4VO_3 und $1^1/_2$ Mol. MoO_3

auf einander.

Auch hier schied sich aus der tiefgelben Lösung nach dem Erkalten ein amorpher mikrokrystallinischer, in kaltem Wasser fast unlöslicher Körper ab, dessen Analyse zu folgenden Werten führte:

Angewandte Substanz in g	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	Mittel in pCt.		
0.9227	0.08184 $(NH_4)_2O$	8.87	8.83 $(NH_4)_2O$	0.17 =	2
0.8370	0.0745 $(NH_4)_2O$	8.90			
0.8573	0.07467 $(NH_4)_2O$	8.71			
0.2200	0.06734 V_2O_5	30.61	30.54 V_2O_5	0.167=	2
0.2170	0.06628 V_2O_5	30.53			
0.2024	0.06169 V_2O_5	30.48			
0.2200	0.1338 MoO_3	60.82	60.87 MoO_3	0.43 =	5
0.2171	0.1322 MoO_3	60.89			
0.2024	0.1233 MoO_3	60.92			

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung:

$$2\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3.$$

	Berechnet	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	8.76	8.87	8.90	8.71 pCt.
V_2O_5	30.68	30.61	30.53	30.48 »
MoO_3	60.56	60.82	60.89	60.92[1]) »

Auf die Natur der so erhaltenen Verbindungen wird später eingegangen werden; vorher sei

C. Die Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NH_4VO_3

besprochen, bei welcher gleichfalls bisher unbekannte Verbindungen entstehen.

Lässt man auf die heisse Lösung von 156.3 g Ammoniumvanadat 192 g Molybdäntrioxyd in beschriebener Weise einwirken, wobei sich die Lösung zuletzt gleichfalls langsam vollzieht, so lässt die tief rotgelbe Flüssigkeit ohne jede Konzentration ein heller gelb gefärbtes krystallinisches Pulver fallen, welches sich in Krusten an den Glaswänden festsetzt.

Diese sich öfter wiederholenden Ausscheidungen erwiesen sich als gleich zusammengesetzt.

Angewandte Substanz[2]) g	Gefunden g	pCt.	Mittel in pCt.	Molekularverhältnis	
0.8046	0.0441 $(NH_4)_2O$	5.48	5.44	0.104	1
1.0374	0.0560 $(NH_4)_2O$	5.40			
0.2248	0.0420 V_2O_5	18.68	18.63	0.102	1
0.2047	0.03803 V_2O_5	18.58			
0.2248	0.09893 MoO_3	44.01	44.03	0.306	3
0.2047	0.0915 MoO_3	44.04			
0.6075	0,2255 $H_2O+(NH_4)_2O$	37.12			
		31.64 H_2O	31.64	1.75	17

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung

$$(NH_4)_2O,\ V_2O_5,\ 3\,MoO_3,\ 17\ aq.$$

[1]) In der Mutterlauge befindet sich jedenfalls der von Friedheim und Liebert erhaltene Körper $5\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$, auf dessen Isolierung jedoch kein besonderer Wert gelegt wurde.

[2]) Das Material rührt von zwei verschiedenen Ausscheidungen her.

	Berechnet	Gefunden	
$(NH_4)_2O$	5.35	5.48	5.40 pCt.
V_2O_5	18.76	18.68	18.58 »
MoO_3	44.42	44.01	44.04 »
H_2O	31.47	31.64	»

Auch beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure bildete sich derselbe gelbe Körper, bis schliesslich aus der Mutterlauge höchst geringe Mengen der von Milch erhaltenen Verbindung

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 7\,aq$$

entstehen.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	Mittel in pCt.	Molekularverhältnis	
0.8305	0.1069 $(NH_4)_2O$	12.87	12.87	0.247	3
0.2113	0.06345 V_2O_5	30.03	29.99	0.164	2
0,2409	0.07215 V_2O_5	29.95			
0,2113	0.09935 MoO_3	47.02	47.02	0.325	4
			10.12 H_2O	0.56	7

	Berechnet für $3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3 + 7\,aq$	Gefunden
$(NH_4)_2O$	12.76	12.87 pCt.
V_2O_5	29.83	30.03, 29.95 pCt.
MoO_3	47.11	47.02 pCt.
H_2O	10.30	10.12 »

Aus der sich nun immer mehr rotfärbenden Mutterlauge bildete sich schliesslich Ammoniumdivanadat

$$(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,H_2O\ ^1).$$

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	Mittel in pCt.	Berechnet für $(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4H_2O$
0.7314	0.07826 $(NH_4)_2O$	10.70	10.70	10.64 $(NH_4)_2O$
0.2056	0.15356 V_2O_5	74.69	74,72	74.63 V_2O_5
0.2372	0.17728 V_2O_5	74.74		
			14.58 H_2O	14.73 H_2O

[1]) Beschrieben bereits von Guyard, Nordblad und Ditte.

Die Reaktion zwischen 1 Mol. NH_4VO_3 und $1^1/_2$ Mol. MoO_3 unterscheidet sich also scharf von derjenigen zwischen 1 Mol. NH_4VO_3 und 1 Mol. MoO_3.

Im ersteren Falle entstehen lediglich gelbe Alkalivanadiummolybdate, im letzteren degegen neben diesen schon — allerdings wenig — weisses Salz und saures Vanadat, d. h. es nähern sich die Verhältnisse schon den von Friedheim und Liebert bei der Einwirkung des Molybdäntrioxyds auf Ammoniummetavanadat bei 70° beobachteten, wo ein weisses Salz und saures Vanadat entsteht (siehe Tabelle S. 28).

D. Einwirkung von 1 Mol. KVO_3 auf 1 Mol. MoO_3.

Trägt man in die Lösung des Vanadats MoO_3 ein, so wird dasselbe gleichfalls aufgenommen, und aus der verdünnten Flüssigkeit scheidet sich nach kurzer Zeit ein Gemenge eines gelben Pulvers und schichtenförmig angeordneter gelber Krystalle aus. Durch Verdünnen der Lösung mit etwas Wasser und langsames Anwärmen auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren gelang es, die Krystalle in Lösung zu bringen.

Das zurückbleibende gelbe Pulver wurde mit kaltem Wasser, worin es fast unlöslich ist, gewaschen, und zeigte die folgende Zusammensetzung:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.9302	0.09172 K_2O	9.86	9.90 K_2O	0.105	1
1.0036	0.09986 K_2O	9.95			
0.2760	0.05158 V_2O_5	18.69	18.73 V_2O_5	0.103	1
0.2161	0.04054 V_2O_5	18.76			
0.2760	0.12094 MoO_3	43.82	43.79 MoO_3	0.304	3
0.2161	0.09454 MoO_3	43.75			
0.8213	0.2242 H_2O	27.29	27.29 H_2O	1.5	15

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$K_2O, V_2O_5, 3MoO_3, 15H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
K_2O	9.61	9.86	9.95 pCt.
V_2O_5	18.64	18.69	18.76 »
MoO_3	44.15	43.82	43.75 »
H_2O	27.60	27.29	

Die Verbindung entspricht also dem unter gleichen Versuchsbedingungen entstehenden Körper

$$(NH_4)_2O, V_2O_5, 3MoO_3.$$

Lässt man die Mutterlauge freiwillig weiter langsam verdunsten, so erhält man schliesslich die erwähnten Krystalle in reinem Zustande.

Sie sind identisch mit dem von **Friedheim** und **Liebert** beschriebenen Körper

$$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3, 12aq.$$

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für $5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 12aq$	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.8332	0.1433 K_2O	17.19	17.19 K_2O	16.91	$5K_2O$
0.2458	0.03269 V_2O_5	13.30			
0.2082	0.02752 V_2O_5	13.22	13.33 V_2O_5	13.13	$2V_2O_5$
0.2392	0.03224 V_2O_5	13.48			
0.2458	0.15197 MoO_3	61.83			
0.2082	0.1289 MoO_3	61.91	61.81 MoO_3	62.19	$12MoO_3$
0.2392	0.14758 MoO_3	61.70			
			7.67 H_2O	7.77	12aq

Unter gleichen Bedingungen entstehen also beim Kaliumsalz lediglich gelbe Alkalivanadinmolybdate. Es tritt auch hier wieder die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Natur der Basis zu Tage, und dies ist noch in erhöhtem Maasse bei der

E. Einwirkung von 1 Mol. $NaVO_3$ auf 1 Mol. MoO_3

ersichtlich.

Die in beschriebener Weise hergestellte erkaltete gelbrote Flüssigkeit ergab beim Stehen über Phosphorpentoxyd zuerst grosse Mengen sauren Vanadats:

$$2Na_2O, 3V_2O_5, 16aq.$$

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für $2Na_2O, 3V_2O_5, 16H_2O$	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.2251	0.1290 V_2O_5	57.31	57.36 V_2O_5	57.03	$3V_2O_5$
0.2072	0.11895 V_2O_5	57.41			
1.0380	0.3073 H_2O	29.61	29.61 H_2O	30.02	$16H_2O$
			13.03 Na_2O	12.93	$2Na_2O$

Aus der hellgelben Mutterlauge bilden sich nach weitgehender Konzentration über P_2O_5 schöne, gelbliche, durchsichtige, zu grösseren Komplexen vereinigte Krystallmassen in geringer Menge, deren Analyse zu folgenden Werten führte:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekular-Verhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
1.2302	0.1070 Na_2O	8.70	8.75 Na_2O	0.141	2
0.8221	0.07226 Na_2O	8.79			
0.2048	0.02491 V_2O_5	12.16	12.21 V_2O_5	0.067	1
0.2230	0.02734 V_2O_5	12.26			
0.2048	0.1222 MoO_3	59.67	59.70 MoO_3	0.414	6
0.2230	0.1332 MoO_3	59.73			
			19.34 H_2O	1.075	16

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$2\,Na_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3,\ 16\,aq.$$

	Berechnet	Gefunden		
Na_2O	8.50	8.70	8.79	pCt.
V_2O_5	12.51	12.16	12.26	»
MoO_3	59.24	59.67	59.73	»
H_2O	19.75	19.47	19.22	»

Dieser Körper entspricht also der Verbindung:

$$2\,K_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3.$$

Auch hier bilden sich wieder andere Produkte, und es seien der Uebersichtlichkeit wegen die erhaltenen Resultate nochmals zusammengestellt:

No. des Versuchs auf Seite der Arbeit	Reagierende Körper	Reaktionsprodukt		
A. S. 30	$K_2O,\ V_2O_5 + 3\,MoO_3$	$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$	$2\,K_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3$	
B. S. 31	$(NH_4)_2O,\ V_2O_5 + 3\,MoO_3$		$2(NH_4)_3O, 2V_2O_5, 5MoO_3$	
C. S. 32	$(NH_4)_2O,\ V_2O_5 + 2\,MoO_3$	$(NH_4)_2O, V_2O_5, 3MoO_3$	$3(NH_4)_1O, 2V_2O_5, 4\,MoO_3$	$(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5$
D. S. 34	$K_2O,\ V_2O_5 + 2\,MoO_3$	$K_2O,\ V_2O_5\,3\,MoO_3$	$5\,K_2O,\ 2\,V_2O_5\,12\,MoO_3$	
E. S. 35	$Na_2O,\ V_2O_5\,2\,MoO_3$	$2\,Na_2O,\ 3\,V_2O_5$	$2\,Na_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3$	

Bei diesem klar in die Augen fallenden Unterschied musste es von besonderem Interesse erscheinen,

F. Die Umsetzungsprodukte der bei der Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf $(NH_4)_2O$, V_2O_5 erhaltenen Lösung mit anderen Salzen

einer Untersuchung zu unterwerfen.

1. Verhalten gegen Kaliumchlorid.

Versetzt man bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid, so bleibt sie zunächst klar, trübt sich aber nach wenigen Minuten unter Abscheidung eines gelben krystallinischen Pulvers, welches schnell abgesaugt und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen wird.

Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.9306	0.12805 K_2O	13.76	13.71 K_2O	0.147	2
0.8156	0.1114 K_2O	13.66			
0.8840	0.0530 $(NH_4)_2O$	0.59	0.59 $(NH_4)_2O$		
0.2034	0.02792 V_2O_5	13.73	13.76 V_2O_5	0.0755	1
0.2347	0.03236 V_2O_5	13.79			
0.2034	0.13042 MoO_3	64.12	64.16 MoO_3	0.446	6
0.2347	0.15068 MoO_3	64.20			
			7.68 H_2O	0.430	6

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$2\,K_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3,\ 6\ aq.$$

	Berechnet	Gefunden	
K_2O	14.01	13.76	13.66 pCt.
$(NH_4)_2O$	—	0.59	»
V_2O_5	13.59	13.73	13.79 »
MoO_3	64.36	64.12	64.20 »
H_2O	8.04	7.80	7.76 »

Aus der Mutterlauge bildete sich saures Kaliumvanadat jedoch nicht in einer für die Analyse ausreichenden Menge[1]).

Während also aus der ursprünglichen Lösung $(NH_4)_2O$, V_2O_5, MoO_3 ausfällt, bildet sich hier ein der oben beschriebenen Natriumverbindung entsprechend zusammengesetztes Kaliumvanadinmolybdat.

[1]) Die Form der Krystalle weicht durchaus von derjenigen der bis jetzt erhaltenen sauren Vanadate ab. Es sind schmale lange Blättchen von nebenstehender Gestalt doppelt brechend und pleochroïtisch.

Im Gegensatz hierzu entsteht bei der

2. Umsetzung der Lösung mit NaCl.

keine gelbe Fällung. Die Flüssigkeit lässt sich vielmehr zunächst zunächst ziemlich weit konzentriren, ohne dass sie Anzeichen von Krystallisation zeigt, und erst bei längerem Stehen über Phosphorpentoxyd erhält man ein gelbes körniges Krystallpulver, welches abgesaugt und mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit wurde.

Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhälnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.8374	0.0335 Na_2O	4.00	4.00 Na_2O	0.064	1
1.0762	0.03842 $(NH_4)_2O$	3.57	3.43 $(NH_4)_2O$	0.066	1
1.2084	0.0399 $(NH_4)_2O$	3.30			
0.2118	0.04953 V_2O_5	23.53	23.55 V_2O_5	0.129	2
0.2046	0.04822 V_2O_5	23.57			
0.2118	0.1168 MoO_3	55.15	55.22 MoO_3	0.383	6
0.2046	0.1131 MoO_3	55.28			
			13.80 H_2O	0.770	12

Der Körper hat also die Zusammensetzung

Na_2O, $(NH_4)_2O$, $2\,V_2O_5$, $6\,MoO_3$, 12 aq.

	Berechnet	Gefunden		
Na_2O	3.98	4.00		pCt.
$(NH_4)_2O$	3.34	3.57	3.30	»
V_2O_5	23.40	23.53	23.57	»
MoO_3	55.43	55.15	55.28	»
H_2O	13.85	13.75	13.85	»

Der Körper entspricht also der Ammonium- und Kaliumverbindung

R_2O, V_2O_5, $3\,MoO_3$.

Aus der Mutterlauge bildete sich schliesslich ein Gemenge von sauren Natrium- und Ammoniumvanadaten, von deren Trennung und Untersuchung Abstand genommen werden musste.

3. Die Umsetzung der Lösung mit $BaCl_2$

führt wiederum zu eigenartig zusammengesetzten Verbindungen. Eine kalt gesättigte Lösung von $BaCl_2 + 2$ aq erzeugte sofort mit der Lösung $(NH_4)_2O$, V_2O_5, $3\,MoO_3$ einen gelblich weissen Niederschlag, dessen Analyse zu folgenden Werten führte:

0.7521	0.0346 $(NH_4)_2O$	=	4.60 pCt.
0.2250	0.04081 V_2O_5	=	18.14 »
0.2250	0.11048 MoO_3	=	49.10 »
0.7622	0.1374 BaO	=	18.03 »
	aus der Differenz H_2O	=	10.13 »
			100.00 pCt.

Berechnet man aus diesen Werten das Molekularverhältniss, so ergiebt sich

$$(NH_4)_2O : BaO : V_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$= \frac{4.5}{52} : \frac{18.03}{153} : \frac{18.14}{182.4} : \frac{49.10}{144} : \frac{10.13}{18}$$
$$= 0.09 : 0.12 : 0.1 : 0.34 : 0.6$$

d. h. in dem Körper liegt wohl fraglos die Verbindung

$$(NH_4)_2O,\ BaO,\ V_2O_5,\ 3\ MoO_3 + 6\,aq$$
$$2\ R_2O : V_2O_5,\ 3\ MoO_3 + 6\,aq$$

in nicht ganz reinem Zustande vor[1]).

Aus dem Filtrat des Niederschlags schied sich nach 48 Stunden ein Gemenge von tiefgelben Krystallen und gelben Pulver aus. Ersteres Produkt konnte durch Schlämmen von letzterem getrennt werden.

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältniss	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.9237	0.2006 BaO	21.71	21.75 BaO	0.142	7
0.8244	0.1795 BaO	21.78			
0.7384	0.0017 $(NH_4)_2O$	0.23	0.23 $(NH_4)_2O$		
0.2270	0.02587 V_2O_5	11.40			
0.2311	0.02671 V_2O_5	11.56	11.51 V_2O_5	0.0631	3
0.2141	0.02483 V_2O_5	11.60			
0.2270	0.12035 MoO_3	53.02	53.06 MoO_3	0.369	18
0.2141	0.11368 MoO_3	53.10			
			12.55 H_2O	0.747	36

[1]) Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde ein äusserlich gleiches Präparat der Zusammensetzung 3 BaO, 2 V_2O_5, 6 MoO_3 + 8 aq erhalten.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnete Werte für	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0,8301	0.2093 BaO	25.22	25.22 BaO	25.06	3 BaO
0,2108	0.04254 V_2O_5	20.18	20.23 V_2O_5	19.02	2 V_2O_5
0,2382	0.04833 V_2O_5	20 29			
0,2108	0.09899 MoO_3	46.96	46 89 MoO_3	47.16	6 MoO_3
0,2382	0.1115 MoO_3	46 82			
			7.66 H_2O	7.86	8 H_2O

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$7\,BaO,\ 3\,V_2O_5,\ 18\,MoO_3,\ 36\,aq\ ^{1})$$

	Berechnet	Gefunden		
BaO	22.04	21.71		21.78 pCt.
V_2O_5	11.26	11.40	11.56	11.60 »
MoO_3	53.35	53.02		53.10 »
H_2O	13.35	13.87		13.52 »

Aus der Mutterlauge erschien als Endprodukt der Umsetzung saures Vanadat.

Die folgende Tabelle giebt über den Verlauf der Umsetzungen ein klares Bild:

Die aus $NH_4VO_3 + MoO_3$ erhaltene Lösung ergiebt		Reaktionsprodukt				
bei freiwilligem Verdunsten	$(NH_4)_2O, V_2O_5, 3\,MoO_3$ Seite 32	—	—	$3(NH_4)_2O, 2\,V_2O_5, 4\,MoO_3$ Seite 33	—	Saures Vanadat
umgesetzt mit KCl	—	—	$2\,K_2O, V_2O_5, 6\,MoO_3$ Seite 37	—	—	do.
umgesetzt mit NaCl	$\frac{1}{2}Na_2O$ / $\frac{1}{2}(NH_4)_2O$ } $V_2O_5, 3\,MoO_3$ Seite 38	—	—	—	—	do.
umgesetzt mit $BaCl_2$	—	$2\,BaO, V_2O_5, 3\,MoO_3$ [1]) Seite 40	—	—	$7BaO, 3V_2O_5, 18\,MoO_3$ Seite 41	do.
		[1]) giebt umkrystallisiert $3\,BaO, 2\,V_2O_5, 6\,MoO_3$				

Die in diesem Abschnitt beschriebenen gelben Körper seien in Folgendem nochmals zusammengestellt.

[1]) Eine derartige Verbindung ist bereits von Liebert erhalten worden. Dieselbe bildet sich, wenn man die Lösung der isolierten Verbindungen

$$5\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 \text{ und } 2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3$$

in der Kälte mit Baryumchlorid umsetzt.

Es sind dies:

1. Verbindungen vom Typus $2\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3 (R = K, NH_4)$,
2. » » » $5\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3 (R = K, NH_4)$,
3. » » » $R_2O,\ V_2O_5,\ 3\,MoO_3 (R = K, Na, NH_4)$,
4. » » » $2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3 (R = K, Ba, Na)$,
5. » » » $7\,R_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 18\,MoO_3 (R = Ba)$,
6. » » » $2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 3\,MoO_3 (R = Ba)$.

Aus dem wiederholt beobachteten Auftreten von saurem Vanadat bei der Einwirkung des Molybdäntrioxyds auf Ammoniumvanadat geht unzweifelhaft hervor, dass die Wirkung des ersteren auf letzteres bei allen geschilderten Versuchen in gleicher Weise eine basisentziehende ist, dass also saures Molybdat und saures Vanadat gebildet wird.

Es ist aber nun leicht zu zeigen, dass die oben erwähnte, von Friedheim für die Natur des Körpers $5\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$ entwickelte Anschauungsweise zur Erklärung einiger der hier neu beschriebenen Verbindungen nicht ausreicht. Denn wollte man z. B. einen Körper von der Zusammensetzung $2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3$ als Doppelverbindung auffassen, so wäre dies nur möglich, wenn man ihn entweder im Sinne der Gleichung

$$2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3 = R_2O,\ V_2O_5 + R_2O,\ 6\,MoO_3$$

oder wie folgt:

$$4\,R_2O,\ V_2O_5,\ 12\,MoO_3 = R_2O,\ 2\,V_2O_5 + 3\,[R_2O,\ 4\,MoO_3]$$

zerlegt.

Die erstere Annahme ist unstatthaft, da normales Vanadat neben saurem Molybdat — wie im letzten Teile dieser Arbeit gezeigt werden wird — nicht existieren kann, und weil ferner — und dies spricht auch gegen die Richtigkeit der zweiten Annahme — aus zahlreichen Untersuchungen über Molybdate hervorgeht, dass auf nassem Wege höchstens Trimolybdate krystallisiert erhalten werden können.

Aus denselben Gründen ist die Auffassung eines Körpers

$$2\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3 \text{ als } R_2O,\ 2\,V_2O_5 + R_2O,\ 5\,MoO_3$$

unstatthaft.

Da nun sämtliche Körper in gleicher Weise entstehen, muss es auch eine Erklärung für ihre Natur geben, die alle gleichmässig begreift, und zu dieser gelangt man in folgender Weise:

Ordnet man die Verbindungen in eine Reihe, in welcher sämtliche Formeln auf 1 Mol. V_2O_5 bezogen sind, so erhält man folgende 3 Gruppen

Verhältnis von $V_2O_5 : MoO_3$	R_2O	V_2O_5	MoO_3	Entsprechend der Verbindungsform
1 : 6	2.5	1	6	$5\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$
	2.33	1	6	$7\,R_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 10\,MoO_3$
	2	1	6	$2\,R_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3$
1 : 3	2	1	3	$2\,R_2O,\ 1\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3$
	1	1	3	$1\,R_2O,\ V_2O_5,\ 3\,MoO_3$
1 : 2.5	1	1	2.5	$2\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 5\,MO_3$

Aus dieser Tabelle ist klar ersichtlich, dass der Gehalt dieser Körper an Basis nicht abhängt von dem an Vanadinpentoxyd, wohl aber von dem an Molybdäntrioxyd. Mit steigendem Molybdängehalt wächst im allgemeinen die Fähigkeit Basis aufzunehmen, d. h. Molybdän- und Basisgehalt müssen in bestimmter Beziehung zu einander stehen, sie müssen ebenso wie in den Molybdaten von einander abhängig sein, was in einer Formel nur so zum Ausdruck gebracht werden kann, dass sämtliche Basis an Molybdän gebunden erscheint.

Wie soll man dann aber die Rolle des Vanadinpentoxyds erklären? Wir wissen, dass dasselbe einen entfernt schwach sauren Charakter besitzt, dass z. B. saure Vanadate sehr leicht unter Abspaltung von Säure zerfallen [1]) und kennen eine Reihe von Verbindungen, in denen unzweifelhaft Vanadinpentoxyd als Basis fungiert, so die sogen. Phosphor- [2]) und Arsenvanadinsäure [3]), die schwefelsaure Vanadinsäure [4]) u. a. m. Diese Verbindungen sind sämtlich gelb, genau wie die hier beschriebenen, und nichts hindert nun, hier anzunehmen, dass das

---

[1]) Nach Ditte (Compt. rend. **101**, 698) giebt es eine lösliche Modifikation des Vanadinpentoxyds.

[2]) Friedheim und Czamotolski, Ber. **23**, 1530.

[3]) Friedheim und Schmitz-Dumont, Ber. **23**, 2600.

[4]) Ditte giebt derselben die Formel $V_2O_5,\ 3\,SO_3 + 3\,H_2O$ (Compt. rend **102**, 757) Münzing beschreibt (Dissertation, Berlin 1889) eine Verbindung $K_2O,\ V_2O_5,\ 2\,SO_3$ die nach Friedheim (Berichte **24**, 1184) fraglos $SO_2 < {OK \atop O\,VO_2}$, entsprechend den Vanadiumphosphaten und -arsenaten $\overset{v}{OR} \begin{matrix} / OH \\ - OK \\ O\,.\,VO_2 \end{matrix}$ ist.

Andere hierher gehörende Körper finden sich beschrieben in den umstehend unter 2 und 3 genannten Abhandlungen.

Vanadinpentoxyd auch hier den sauren Molybdaten gegenüber als Basis fungiert, dass also in ihnen Körper vorliegen, in denen es gegenüber der Molybdänsäure dieselbe Rolle spielt wie Kalium, Ammonium-Baryumoxyd u. s. w.

Will man diese Anschauungsweise in Konstitutionsformeln zum Ausdruck bringen, so gelingt dies überraschend leicht mit der von Friedheim entwickelten Theorie der sauren Molybdate [1]).

Betrachtet man dieselben als Derivate des hexavalenten Molybdänatoms, an welches sich Reste $OMoO_2 . OHOR$ und MoO_2OR anlagern können und fasst man die Formel des Vanadinpentoxyds als

$$HO . V \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ = O \quad O = \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} VOH,$$

also als $V_2O_4(OH)_2$ auf [2]), so stellen sich die beschriebenen Körper wie folgt dar:

Molekularverhältniss	Empirische Formel	Constitutionsformel
2.5 : 1 : 6	$5R_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$	$Mo < \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_5 \\ OV_2O_4 . OH \end{matrix}$
2 : 1 : 6	$2R_2O, V_2O_5\ MoO_3$	$Mo \begin{matrix} \diagup (OMoO_2 . OR)_4 \\ OMoO_2 . OH \\ OV_2O_4 . OH \end{matrix}$ od. $Mo \begin{matrix} \diagup (OMoO_2 . OR)_2 \\ O . VO_2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$
7 : 3 : 18	$\begin{cases} 5R_2O, 2V_2O_5\ 12MoO_3 \\ 2R_2O, V_2O_5\ 6MoO_3 \end{cases}$	$Mo < \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_5 \\ OV_2O_4 \diagdown O \end{matrix}$ $Mo < \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_2 \\ O . VO_2 \end{matrix}$
2 : 1 : 3	$2R_2O, 1V_2O_5\ 3MoO_3$	$HOMo \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_2 \\ (OR)_2 \\ OV_2O_4 . OH \end{matrix}$
1 : 1 : 3	$R_2O, V_2O_5\ 3MoO_3$	$OMo < \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_2 \\ OH \\ OV_2O_4 . OH \end{matrix}$
1 : 1 : 2.5	$2R_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3$	$Mo < \begin{matrix} (OMoO_2 . OR)_4 \\ OV_2O_4 . OH \\ OV_2O_4\ OH \end{matrix}$

[1]) Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg, Artikel Wolfram.

[2]) Diese Auffassung entspricht der von Blomstrand für die Metaphosphate entwickelten. Vergl. Blomstrand, Journ. für prakt. Chem. (1889) **2**, 305—320. Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. **2**, 367.

Durch die Annahme einer derartigen Konstitution wird die leichte Zersetzlichkeit dieser Körper in wässriger Lösung, ihr verschiedenartiges Verhalten bei Umsetzen mit verschiedenartigen Reagentien ohne weiteres erklärt. Sie steht aber auch in Uebereinstimmung mit einer weiteren Thatsache: Wenn in ihnen das Vanadinpentoxyd als Basis fungiert, so müssen bei Zuführung von Basis die an den V_2O_4-Rest gebundenen Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden, d. h. entweder ein Zerfall der Körper herbeigeführt, oder neue Verbindungen erzeugt werden, die sich auf gleiche Konstitutionsformeln zurückführen lassen, aber nicht mehr als Kondensationsprodukte von Vanadinsäure mit Molybdaten, sondern als solche von Vanadaten mit Molybdaten erscheinen. Und dies ist in der That der Fall, denn durch Behandeln der gelben Alkalivanadiummolybdate mit Basen entstehen die oben erwähnten weissen Verbindungen, von denen die einzige bisher bekannte

$$3\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$

wie bereits erwähnt, als

$$R_2O,\ 2\,V_2O_5 + 2\,(R_2O,\ 2\,MoO_3)$$

d. h. als

$$Mo\begin{cases}(OMoO_2 \,.\, OR)_3\\(O \,.\, V_2O_4 \,.\, OR)_2\\OR\end{cases}$$

also als Kondensationsprodukt von saurem Vanadat mit saurem Molybdat zu betrachten ist.

II. Alkalivanadinmolybdate. [1])

(Kondensationsprodukte zwischen Vanadaten und Molybdaten.)

I. Abschnitt.

Aus Vanadaten und Molybdäntrioxyd entstehende Körper.

Ausser den soeben erwähnten Körpern existieren noch andere hierher gehörende, die erst beschrieben werden mögen, nachdem

A. Die Bildung der bekannten Verbindung $3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3 + aq$

erörtert worden ist.

Milch macht über die Entstehung derselben die folgende Angabe: »Ammoniummetavanadat wurde in Wasser bei ca. 70° gelöst. Die sich durch Zersetzung des Salzes abscheidende Vanadinsäure bringt man mit ein wenig NH_3 wieder in Lösung und fügt dann

[1]) Der Name soll bezeichnen, dass sowohl V_2O_5 als MoO_3 in diesen Körpern sauren Charakter besitzen.

Molybdänsäure hinzu, bis dieselbe sich nicht mehr in der Flüssigkeit löst. So tritt hierbei leicht, namentlich bei zu hoher Temperatur, eine Uebersättigung ein, infolge deren die vom Ueberschuss der MoO_3 abfiltrierte Lösung beim Erkalten abermals MoO_3 abscheidet. Man filtriert in solchem Falle wiederum, und konzentriert dann die Lösung auf dem Wasserbade. Bei hinreichender Konzentration scheidet sich schon beim Erkalten, andernfalls nach einigen Stunden, neben Schwefelsäure eine dichte Masse gelber, ganz kleiner seidenglänzender Krystalle ab, welche durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt und nach nochmaliger Krystallisation wiederum durch Pressen getrocknet wurden. Das feine Mehl, dass man auf diese Weise erhält, zieht an der Luft kein Wasser an«.

Liebert verfuhr ebenso, setzte aber kein Ammoniak hinzu und krystallisierte die Verbindung nicht um.

Eine eingehende Untersuchung ergab nun, dass bei Behandlung einer gesättigten Lösung von Ammoniumvanadat mit Molybdäntrioxyd bei der Temperatur des siedenden Wasserbades auf 1 Mol. NH_4VO_3 genau 1 Mol. MoO_3 in Lösung geht, dass aber aus dieser Lösung die im Vorstehenden unter C beschriebenen gelben Verbindungen entstehen. Die Angabe, dass durch Sättigen von Ammoniumvanadat mit MoO_3 auf dem Wasserbade der Körper $3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$ gebildet wird, ist also nicht richtig: Temperatur, Verdünnung der Lösung, Dauer der Einwirkung, sind hierfür von Bedeutung und am leichtesten erhält man die Verbindung, wenn man auf 1 Mol. NH_4VO_3 ungefähr $^3/_4$ Mol. MoO_3 einwirken lässt, oder wenn man zu dem Reaktionsprodukt zwischen 1 Mol. NH_4VO_3 und 2 Mol. MoO_3 etwas Ammoniumvanadat hinzufügt.

Aus den auf letztere Art bereiteten Lösungen scheiden sich bei genügender Konzentration sofort beim Erkalten, sonst nach kurzem Stehen über Phosphorpentoxyd, bedeutende Mengen weisser Nadeln aus, welche einen wechselnden Wassergehalt besitzen.

	Angewandte Substanz	Gefunden			Molekular-Verhältnis	
		g	pCt.	pCt. im Mittel		
1. Anschuss	0.8344	0.1016 $(NH_4)_2O$	12.18	12.14 $(NH_4)_2O$	0.233	3
	0.9282	0.1123 $(NH_4)_2O$	12.09			
	0.2357	0.0667 V_2O_5	28.30	28.28 V_2O_5	0.155	2
	0.2480	0.07006 V_2O_5	28.25			
	0.2357	0.1045 MoO_3	44.33	44.37 MoO_3	0.308	4
	0.2480	0.11011 MoO_3	44.40			
				15.21 H_2O	0.845	11

	Angewandte Substanz	Gefunden: g	Gefunden: pCt.	Gefunden: pCt. im Mittel	Molekular-Verhältnis	
2. Anschuss	0.8845	0.1134 $(NH_4)_2O$	12.82	12.83 $(NH_4)_2O$	0.247	3
	0.9034	0.11617 $(NH_4)_2O$	12.85			
	0.2118	0.06353 V_2O_5	30.00	30.05 V_2O_5	0.165	2
	0.2422	0.07293 V_2O_5	30.11			
	0.2118	0.09923 MoO_3	46.85	46.87 MoO_3	0.326	4
	0.2422	0.1136 MoO_3	46.90			
				10.25 H_2O	0.57	7

Der erste Anschuss hat also die Zusammensetzung:

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 11\ aq,$$

der zweite Anschuss die Zusammensetzung:

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 7\ aq.$$

	Berechnet für I	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.05	12.18	12.09	pCt.
V_2O_5	28.18	28.30	28.25	»
MoO_3	44.48	44.33	44.40	»
H_2O	15.29	15.19	15.26	»
	Berechnet für II	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.76	12.82	12.85	pCt.
V_2O_5	29.83	30.00	30.11	»
MoO_3	47.11	46.85	46.90	»
H_2O	10.30	10.33	10.14	»

Milch beschreibt einen gleichen Körper mit 7 Mol. H_2O, Liebert einen solchen mit 11 Mol. H_2O.

Eine bisher unbekannte Verbindung entsteht jedoch, wenn man mit dem Zusatz des Molybdäntrioxyds herabgeht, so z. B. bei der

B. Einwirkung von $^1/_4$ Mol. MoO_3 auf 1 Mol. NH_4VO_3.

Zur Anwendung kamen 40 g Ammoniumvanadat und 10.3 g Molybdäntrioxyd. Die Säure wurde sehr leicht aufgenommen; die gebildete gelbrote Flüssigkeit ergab nach starker Konzentration auf dem Wasserbade zunächst das Salz NH_4VO_3, welches durch Spuren von Molybdäntrioxyd verunreinigt war [1]).

[1]) Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden: g	Gefunden: pCt.	Gefunden: pCt. im Mittel	Molekular-Verhältnis	
0.7830	0.1707 $(NH_4)_2O$	21.80	21.75 $(NH_4)_2O$	0.419	1
0.8045	0.1746 $(NH_4)_2O$	21.70			
0.2238	0.1702 V_2O_5	76.05	76.33 V_2O_5	0.420	1
0.2056	0.1575 V_2O_5	76.71			
0.2238	0.00268 MoO_3	1.2	1.2 MoO_3		

Ein Teil des Ausgangsmaterials war also nicht in Reaktion getreten. Bei weiterem Einengen bildeten sich grössere Mengen weisser Nadeln, die dem Anschein nach identisch mit dem soeben beschriebenen Körper

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$

waren, sich aber in kaltem Wasser viel leichter lösten, und nur durch Waschen mit Eiswasser auf Thon von der Mutterlauge befreit werden konnten.

Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.8532	0.1084 $(NH_4)_2O$	12.71	12.68 $(NH_4)_2O$	0.244	5
0.7830	0.09905 $(NH_4)_2O$	12.65			
0.2282	0.07966 V_2O_5	34.91			
0.2502	0.0875 V_2O_5	34.97	34.90 V_2O_5	0.191	4
0.2630	0.09157 V_2O_5	34.82			
0.2282	0.09317 MoO_3	40.83			
0.2502	0.10235 MoO_3	40.91	40.83 MoO_3	0.283	6
0.2630	0.10714 MoO_3	40.74			
			11.59 H_2O	0.640	14

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$5\,(NH_4)_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3,\ 14\,aq.$$

	Berechnet		Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.35		12.71	12.65	pCt.
V_2O_5	34.65	34.91	34.97	34.82	»
MoO_3	41.03	40.83	40.91	40.74	»
H_2O	11.97		11.59		»

Dieser bisher unbekannte Körper, auf dessen Natur später eingegangen werden soll, bildet sich auch bei der

C) Einwirkung von 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. NH_4VO_3.

156.3 g (2 Mol.) Ammoniumvanadat wurden in etwa 5 Ltr. Wasser auf dem Wasserbade unter allmählichem Anwärmen gelöst und 96 g (1 Mol.) Molybdäntrioxyd bei der Temperatur des siedenden Wasserbades in kleinen Anteilen eingetragen. Es erfolgte eine schnelle Aufnahme der Säure, und es entstand eine tief rotgelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch langsames Eindampfen auf das Volumen von 4 Ltr. gebracht wurde.

Ein Liter der so gewonnenen Lösung, enthaltend 39 g NH_4VO_3 und 24 g MoO_3 wurde auf dem Wasserbade noch auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt, was ohne Zersetzung möglich war.

Beim darauf folgenden Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure schied sich eine grosse Menge von weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Dieselben wurden sofort auf Thon gebracht. und auf demselben mit einer möglichst geringen Menge eiskalten Wassers von der Mutterlauge befreit.

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.6804	0.0864 $(NH_4)_2O$	12.70	12.75	0.245	5
0.8320	0.1065 $(NH_4)_2O$	12.80			
0.2834	0.09896 V_2O_5	34.92	35.01	0.192	4
0.2651	0.09302 V_2O_5	35.09			
0.2834	0.1179 MoO_3	41.60	41.55	0.286	6
0.2651	0.11004 MoO_3	41.51			
		10.69 H_2O	10.65	0.594	12

Die erhaltene Verbindung entspricht also der Formel:

$$5\,(NH_4)_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3,\ 12\ aq.$$

	Berechnet	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.56	12.80	12.70	pCt.
V_2O_5	35.25	34.92	35.09	»
MoO_3	41.75	41.60	41.51	»
H_2O	10.44	10.67	10.70	»

Der gleiche Körper, mit etwas anderem Wassergehalt, nämlich

$$5\,(NH_4)_2O,\ 5\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 14\,aq,$$

wurde aus der Mutterlauge bei weiterer Konzentration über Schwefelsäure erhalten.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für $5\,(NH_4)_2O, 4\,V_2O_5, 6\,MoO_3 + 14\,aq$	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.2432	0.0364 $(NH_4)_2O$	12.60	12.53 $(NH_4)_2O$	12.35	$5\,(NH_4)_2O$
0.7323	0.09125 $(NH_4)_2O$	12.46			
0.3833	0.13187 V_2O_5	34.40	34.45 V_2O_5	34.65	$4\,V_2O_5$
0.3120	0.10764 V_2O_5	34.50			
0.3833	0.15746 MoO_3	41.08	41.05 MoO_3	41.08	$6\,MoO_3$
0.3120	0.1280 MoO_3	41.03			
			11.97 H_2O	11.92	14 aq

Die über Phosphorpentoxyd noch weiter eingeengte Mutterlauge bildete schliesslich rote, molybdänfreie Rhomboëder von Ammoniumdivanadat, $(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4$ aq.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet
	g	pCt.	pCt. im Mittel	
0.4722	0.04977 $(NH_4)_2O$	10.54	10.54 $(NH_4)_2O$	10.64
0.1836	0.13733 V_2O_5	74.80	74.80 V_2O_5	74.63
			14.66 H_2O	14.73

Die Formeln der Verbindungen

$$5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3$$

und

$$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$$

sind anscheinend nicht mit einander in Beziehung zu bringen.

Doch erhellt, da

$$5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3 = 3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 2[(NH_4)_2O, V_2O_5, MoO_3],$$

dass die erstere Verbindung als Doppelsalz der letzteren mit einem noch nicht isolierten Körper $(NH_4)_2O, V_2O_5, MoO_3$ betrachtet werden kann.

Ob diese Ansicht richtig ist, muss

D. Das Verhalten des Salzes $5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3$ beim Umkrystallisieren

zeigen.

Von 50 g wurde deswegen eine in der Kälte gesättigte Lösung, welche gelbrot gefärbt war, hergestellt. Nach längerem Stehen derselben über Phosphorpentoxyd schieden sich weisse Nadeln aus, welche in schon beschriebener Weise gereinigt wurden.

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.7624	0.09469 $(NH_4)_2O$	12.42	12.44 $(NH_4)_2O$	0.24	3
0.9383	0.11691 $(NH_4)_2O$	12.46			
0.2524	0.07458 V_2O_5	29.55	29.53 V_2O_5	0.162	2
0.2084	0.06147 V_2O_5	29.50			
0.2524	0.11973 MoO_3	47.44	47.40 MoO_3	0.33	4
0.2084	0.09869 MoO_3	47.36			
		10.63 H_2O	10.63 H_2O	0.59	7

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht also der Formel:

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 7\ aq.$$

	Berechnet	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.76	12.42	12.46	pCt.
V_2O_5	29.83	29.55	29.50	»
MoO_3	47.11	47.44	47.36	»
H_2O	10.30	10.59	10.68	»

Es hatte sich hier also in der That der Körper

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$

etwa im Sinne der Gleichung

$$5\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3 = 3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3 + 2\,[(NH_4)_2O,\ V_2O_5,\ MoO_3].$$

gebildet, und der gleiche Zerfall trat ein, als die

E. Umsetzung des Salzes $5\,(NH_4)_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3$ mit KCl

vorgenommen wurde.

Zu diesem Zwecke wurde die kalt gesättigte Lösung mit einer ebensolchen von Kaliumchlorid versetzt, worauf beim Verdunsten der Flüssigkeit über konzentrierter Schwefelsäure Nadeln von der Zusammensetzung

$$3\,K_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3 + 7\ aq$$

entstanden.

Angewandte Substanz in g	Gefunden			Berechnet für
	g	pCt.	pCt. im Mittel	
0.8248	0.16957 K_2O	20,56	20.50	20.91 $3\,K_2O$
0.7805	0.1596 K_2O	20 45		
0.6380	0.0025 $(NH_4)_2O$	0.39	0.39	
0.2276	0.06156 V_2O_5	27.05	26.93	27.05 $2\,V_2O_5$
0.2334	0.06259 V_2O_5	26.82		
0.2276	0.09764 MoO_3	42.90	42.94	42.70 $4\,MoO_3$
0.2334	0.10031 MoO_3	42.98		
			9.64 H_2O	9.34 7 aq

Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, dass die Verbindung

$$5\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$

in wässriger Lösung zerfällt, die Verbindung

$$3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$

dagegen beständig ist, was noch durch besondere Versuche bestätigt wurde.

F. Verhalten des Salzes $3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$ beim Umkrystallisieren.

37 g des reinen Präparats wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, beim Einengen über Phosphorpentoxyd bildete sich daraus der gleiche Körper zurück, was aus den Resultaten der Analyse hervorgeht.

Angewandte Substanz g	Gefunden			Molekularverhältnis		Berechnet
	g	pCt	pCt. im Mittel			
0.8563	0.1096 $(NH_4)_2O$	12 80	12.80 $(NH_4)_2O$	0.246	3	12.76
0.2320	0.06939 V_2O_5	29.91	24.94 V_2O_5	0.164	2	29.83
0.2008	0.06018 V_2O_5	29.97				
0.2320	0.10906 MoO_3	47.01	47.01 MoO_3	0.327	4	47.11
			10.25 H_2O	0.57	7	10.30

Ebenso bildete sich beim Umsetzen mit Kaliumchlorid die vorher beschriebene Kaliumverbindung[1])

$$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq.$$

Die geschilderten Versuche lassen erkennen, dass der Körper $(NH_4)_2, V_2O_5, MoO_3$, welcher im Sinne der Gleichung

$$5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3 = 3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 2[(NH_4)_2O, V_2O_5, MoO_3]$$

entsteht, nicht zu isolieren ist, vielleicht wegen seiner ungemeinen Löslichkeit.

Dagegen lag die Möglichkeit vor, eine analoge Sättigungsstufe beim Umsetzen der aus $^1/_2$ Mol. MoO_3 und 1 Mol. NH_4VO_3 entstehenden Lösung zu erhalten.

G. Umsetzung des Reaktionsgemisches zwischen $(NH_4)_2O, V_2O_5$ und MoO_3 mit $BaCl_2$.

Fügt man zu der gelbroten Flüssigkeit eine 10 prozentige Lösung von Baryumchlorid, so bildet sich sofort eine Fällung, die sich aber zunächst wieder auflöst, um erst bei weiterem Zusatz bleibend zu werden. Der so entstehende dichte gelbe Niederschlag wird sofort abfiltriert und wiederholt mit kaltem Wasser dekantiert. Ausgewaschen und auf Thon getrocknet, stellt er sich als ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar, welches in heissem Wasser löslich ist.

[1]) Dieselbe ist von Friedheim und Liebert schon aus $5K_2O, 12MoO_3$ und V_2O_5 erhalten worden. (Siehe Tabelle Seite 51.)

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	
0.7330	0.1943 BaO	26.51	26.55 BaO	0.173	5
0.9708	0.2582 BaO	26.60			
0.3109	0.07838 V_2O_5	25.22	25.42 V_2O_5	0.139	4
0.2836	0.07266 V_2O_5	25.62			
0.3109	0.09451 MoO_3	30.40	30.38 MoO_3	0.211	6
0.2836	0.0861 MoO_3	30.36			
			17.56 H_2O	0.98	28

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$5\,BaO, 4\,V_2O_5, 6\,MoO_3, 28\,aq.$

	Berechnet	Gefunden	
BaO =	26.72	26.51	26.60 pCt.
V_2O_5 =	25.49	25.22	25.62 «
MoO_3 =	30.18	30.40	30.36 »
H_2O =	17.61	17.77	17.42 »

Er entspricht also der aus der ursprünglichen Lösung entstehenden Ammoniumverbindung.

Die über diesem Niederschlage stehende Lösung ist gelbrötlich gefärbt, und ergiebt beim Einengen über Phosphorpentoxyd ein krystallinisches eigelbes Pulver in sehr geringer Ausbeute.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	= pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	
0.1848	0.05545 V_2O_5	30.00	29.96 V_2O_5	0.166	1
0.1917	0.05736 V_2O_5	29.92			
0.1848	0.04418 MoO_3	23.91	23.88 MoO_3	0.164	1
0.1917	0.04574 MoO_3	23.86			
0.2138	0.0440 H_2O	20.58	20.65 H_2O	0.166	1
0.2540	0.0526 H_2O	20.71			
			25.51 BaO	1.15	7

Der Körper hat also die Formel:

$BaO, V_2O_5, MoO_3, 7\,aq.$

	Berechnet	Gefunden		
		25.51		pCt.
BaO	25.27			
V_2O_5	30.13	30.00	29.92	»
MoO_3	23.79	23.91	23.86	»
H_2O	20.81	20.58	20.71	»

Diese Verbindung entspricht also dem vorher erwähnten nicht isolierten Körper

$(NH_4)_2O, V_2O_5, MoO_3.$

Aus dem über Phosphorpentoxyd beträchtlich weiter eingeengten Umsetzungsprodukt schieden sich rotbraune, prachtvoll glänzende prismatische Krystalle von saurem Baryumvanadat

$$3\,BaO,\ 5\,V_2O_5,\ 19\,H_2O$$

aus.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	= pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	Berechnet für
0.2465	0.06608 BaO	26.81	26.85 BaO	0.175	3 BaO
0.3825	0.1029 BaO	26.90			
0.2114	0.1122 V_2O_5	53.08	53.12 V_2O_5	0.291	5 V_2O_5
0.1787	0.09492 V_2O_5	53.12			
0.1964	0.10429 V_2O_5	53.10			
0.1518	0.08073 V_2O_5	53.18			
0.2648	0.0530 H_2O	20.02	19.97 H_2O	1.11	19 H_2O
0.2322	0.04625 H_2O	19.92			

Es ist oben erwähnt worden, dass sich beim Zusatz von Baryumchlorid zu der Lösung $(NH_4)_2O,\ V_2O_5,\ 2\,MoO_3$ der Niederschlag zunächst löst. Unterbricht man das Zugeben von Baryumchlorid, sobald dies nicht mehr der Fall ist, nimmt also die

H. Umsetzung der Lösung $(NH_4)_2O,\ V_2O_5 + 1\,MoO_3$ mit nicht überschüssigem Baryumchlorid

vor, so scheiden sich beim Eindengen über Schwefelsäure gelbe Krystallkrusten ab, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, und durch Waschen von der Mutterlauge vollkommen befreit werden können.

Ihre Analyse ergiebt folgende Werte:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	= pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	
1.3042	0.1173 $(NH_4)_2O$	8.99	8.99 $(NH_4)_2O$	0.173	3
0.5830	0.05252 BaO	9.01	8.96 BaO	0.059	1
0.7038	0.0627 BaO	8.91			
0.2748	0.08629 V_2O_5	31.40	31.37 V_2O_5	0.172	3
0.3124	0.0978 V_2O_5	31.33			
0.2748	0.1133 MoO_3	41.23	41.31 MoO_3	0.287	5
0.3124	0.1293 MoO_3	41.40			
			9.37 H_2O	0.52	9

Der Körper hat also die Zusammensetzung

$$3\,(NH_4)_2O,\ BaO,\ 3\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 9\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	8.97		8.99	pCt.
BaO	8.80	9.01	8.91	»
V_2O_5	31.48	31.40	31.33	»
MoO_3	41.47	41.23	41.40	»
H_2O	9.33		9.37	»

Es hatte sich also unter den geschilderten Versuchsbedingungen eine andere Verbindung von bisher unbekannter Zusammensetzung

$$4\,R_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3,$$

gebildet[1]), und es wird gleich gezeigt werden, dass ein analog zusammengesetzter Körper bei der

J) Umsetzung der Lösung $(NH_4)_2O$, $V_2O_5 + 1\,MoO_3$ mit KCl.

entsteht.

Ein Liter der Lösung, enthaltend 39 g VO_3NH_4 wurde mit 59 g Kaliumchlorid in kalter wässriger Lösung versetzt. Beim Konzentrieren der Lösung über Phosphorpentoxyd schieden sich zunächst gelbliche prismatische Krystalle aus.

Analyse:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	
0.4482	0.06673 K_2O	14.89	14.89 K_2O	0.158	2
0.6812	0.02745 $(NH_4)_2O$	4.03	4.06 $(NH_4)_2O$	0.08	1
0.5276	0.02163 $(NH_4)_2O$	4.10			
0.2608	0.07691 V_2O_5	29.49	29.41 V_2O_5	0.161	2
0.2266	0.06646 V_2O_5	29.33			
0.2608	0.11608 MoO_3	44.51	44.54 MoO_3	0.31	4
0.2266	0.10097 MoO_3	44.56			
			7.10 H_2O	0.4	5

[1]) Die Mutterlauge ergab schliesslich saures Ammoniumvanadat $(NH_4)_2O$ $2\,V_2O_5$, 4 aq.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	= pCt.	pCt. im Mittel
0.5708	0.0605 $(NH_4)_2O$	10.59	10.59 $(NH_4)_2O$
0.2288	0.1710 V_2O_5	74.74	74.76 V_2O_5
0.2030	0.1518 V_2O_5	74.78	
			14.65 H_2O

Der Körper hat also die Zusammensetzung

$$2\,K_2O,\ (NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 5\,H_2O\ ^{1}).$$

	Berechnet	Gefunden		
K_2O	14.80	14.89		pCt.
$(NH_4)_2O$	4.02	4.10	4.03	»
V_2O_5	28.77	29.49	29.33	»
MoO_3	45.33	44.51	44.56	»
H_2O	7.08	7.01	7.19	»

Es bildet sich also hier nicht, wie bei der Umsetzung mit Baryumchlorid, eine Verbindung

$$5\,R_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3,$$

sondern ebenso, wie bei der Umsetzung des isolierten Salzes

$$5\,(NH_4)_2O,\ 4\,V_2O_5,\ 6\,MoO_3$$

mit Kaliumchlorid eine Kalium-Ammoniumverbindung

$$2\,K_2O,\ (NH_4)_2O \qquad 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3$$
$$3\,R_2O$$

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich nun in gelblichen prismatischen Krystallen ein der oben beschriebenen Baryumverbindung analog zusammengesetzter Körper

$$3\,K_2O,\ (NH_4)_2O$$
$$4\,R_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 5\,MoO_3,\ 9\ aq.$$

ab[2]).

[1]) Diese Verbindung ergiebt beim Umkrystallisieren das Salz

$$3\,K_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3 + 9\,H_2O.$$

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis		Berechnet
0.6824	0.1409 K_2O	20.65	20.65 K_2O	0.22	3	20.37
0.1884	0.04988 V_2O_5	26.48	26.48 V_2O_5	0.145	2	26.34
0.1884	0.07786 MoO_3	41.33	41.33 MoO_3	0.285	4	41.59
			11.54 H_2O	0.64	9	11.70

[2]) Auch dieser Körper geht beim Umkrystallisieren in die Verbindung

$$3\,K_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3,\ 9\ aq$$

über.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	
0.2132	0.0565 V_2O_5	26.50	26.50 V_2O_5	0.145	1
0.2132	0.0882 MoO_3	41.37	41.37 MoO_3	0.287	2

	Berechnet	Gefunden
V_2O_5	26.34	26.50 pCt.
MoO_3	41.59	41.37 »

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis	Berechnet
0.5943	0.0981 K_2O	16.29	16.24 K_2O	0.173 3 K_2O	15.99
0.5663	0.09163 K_2O	16.18			
0.7312	0.0223 $(NH_4)_2O$	3.05	3.05 $(NH_4)_2O$	0.159 $(NH_4)_2O$	2.95
0.2044	0.06295 V_2O_5	30.80	30.86 V_2O_5	0.169 3 V_2O_5	31.04
0.2318	0.07165 V_2O_5	30.91			
0.2044	0.0829 MoO_3	40.56	40.63 MoO_3	0.282 5 MO_3	40.83
0.2318	0.09436 MoO_3	40.71			
			9.22 H_2O	0.512 9 H_2O	9.19

Aus der Mutterlauge schied sich bei weiterer Konzentration über Phosphorpentoxyd ein Gemenge von gelben Nadeln und roten Prismen, hiernach ein reiner Anschuss roter prismatischer Krystalle von Kaliumammoniumbivanadat

$$K_2O, (NH_4)_2O, 4MoO_3, 8H_2O$$ [1])

ab.

Angewandte Substanz	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis		Berechnet für $K_2O, (NH_4)_2O, 4MoO_3 + 8H_2O$
0.5830	0.05462 K_2O	9.37	9.37 K_2O	0.997	1	9.22 K_2O
0.6834	0.0342 K_2O	5.00	5.00 $(NH_4)_2O$	0.961	1	5.10 $(NH_4)_2O$
0.2184	0.15572 V_2O_5	71.30	71.34 V_2O_5	3.91	4	71.56 V_2O_5
0.2408	0.17188 V_2O_5	71.38				
			14.29 H_2O	7.94	8	14.12 H_2O

Die in diesem Abschnitte gewonnenen Ergebnisse seien in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

[1]) Es sei der Vollständigkeit wegen kurz erwähnt, dass beim Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Calciumchlorid die Lösung klar bleibt, und zuerst rote Krystalle eines sauren Calciumvanadates

$$3CaO, 4V_2O_5, 15H_2O$$

ergiebt.

Angewandte Substanz	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Berechnet für $3CaO, 4V_2O_5, 15H_2O$
0.2531	0.1585 V_2O_5	62.62	62.57 V_2O	62.46 V_2O_5
0.2607	0.13175 V_2O_5	62.53		
0.5240	0.1208 H_2O	23.06	23.08 H_2O	23.15 H_2O
0.4608	0.1064 H_2O	23.09		
			14.35 CaO	14.39 CaO

Auf einander einwirkende Körper			Reaktionsprodukte			Verhalten der Reaktionsprodukte beim Umsetzen mit KCl	Verhalten der Reaktionsprodukte beim Umkrystallisieren
						Es resultirt:	
1 Mol. NH_4VO_3 + $^1/_4$ Mol. MoO_3					$5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3 + 14aq$	$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$	$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$
1 Mol. NH_4VO_3 + $^1/_2$ Mol. MoO_3			$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4aq$		$5(NH_4)_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3 + 12aq$ (oder 14 aq)	$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$	$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$
Umsetzung der aus $NH_4VO_3 + ^1/_2$ Mol. MoO_3 entstehenden Lösung mit	Baryumchlorid	im Ueberschuss	$3BaO, 5V_2O_5, 19H_2O$	$BaO, V_2O_5, MoO_3 + 7aq$	$5BaO, 4V_2O_5, 1MoO_3 + 28H_2O$		
		nicht im Ueberschuss	$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4H_2O$		$3(NH_4)_2O, BaO, 4R_2O, 3V_2O_5, 5MoO_3 + 9aq$		
	Kaliumchlorid im Ueberschuss		$K_2O, (NH_4)_2O, 4V_2O_5 + 8aq$		$3K_2O, (NH_4)_2O, 4R_2O, 3V_2O_5, 5MoO_3 + 9aq$ beide Körper ergeben $2K_2O, (NH_4)_2O, 3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 5aq$	$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$	
1 Mol. NH_4VO_3 + $^3/_4$ Mol MoO_3			$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4aq$		$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + xaq$	$3K_2O, 2V_2O_4, 4MoO_3 + 7aq$	$3(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3 + 7aq$

(Fortsetzung der Anmerkung S. 56.)

Aus der verbleibenden gelben Mutterlauge entstand ein Calciumvanadiummolybdat, welches sich jedoch nicht isolieren liess.

Beim Zufügen von Silbernitrat oder -acetat zu der Lösung $(NH_4)_2O, V_2O_5, MoO_3$ entstehen Niederschläge, die sich nicht auswaschen lassen, und auf deren Analyse daher verzichtet werden musste.

Der Vollständigkeit halber war auch des weiteren

K. Die Einwirkung von $^1/_2$ Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KVO_3

näher zu untersuchen.

Dieselbe verläuft nicht analog dem oben beschriebenen Versuche mit $^1/_2$ Mol. MoO_3 und 1 Mol. NH_4VO_3, denn es entsteht hier kein Körper $5R_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3$, sondern beim Verdunsten der in beschriebener Weise erhaltenen rotgelben Flüssigkeit zunächst ein Anschuss roter, goldglänzender Schuppen von Kaliumbivanadat

$$K_2O, 2V_2O_5, 4H_2O.$$

Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für $K_2O, 2V_2O_5, 4H_2O$	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.2344	0.1614 V_2O_5	68.86	68.88 V_2O_5	68.73	$2V_2O_5$
0.2571	0.17714 V_2O_5	68.90			
0.6808	0.0900 H_2O	13.22	13.30 H_2O	13.56	$4H_2O$
0.7452	0.0997 H_2O	13.38			
			17.82 K_2O	17.71	K_2O

Bei weiterem Einengen der Lösung über Phosphorpentoxyd bildeten sich lediglich schwach gelbliche Nadeln, welche in kaltem Wasser etwas weniger löslich sind, als das ebenfalls nadelförmig krystallisierende Ammoniumsalz.

Ihre Analyse führte zu folgenden Werten:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
0.7907	0.16312 K_2O	20.63	20.63 K_2O	0.22	3
0.2216	0.0585 V_2O_5	26.40	26.42 V_2O_5	0.145	2
0.2440	0.0645 V_2O_5	26.44			
0.2216	0.09176 MoO_3	41.41	41.38 MoO_3	0.287	4
0.2440	0.1009 MoO_3	41.35			
0.9142	0.1091 H_2O	11.93	11.93 H_2O	0.66	9

Der Körper hat also die Zusammensetzung

$$3K_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3, 9aq.$$

	Berechnet	Gefunden		
K_2O	20.37		20.63	pCt.
V_2O_5	26.34	26.40	26.44	»
MoO_3	41.59	41.41	41.35	»
H_2O	11.70		11.93 [1]	»

Die Natur der hier entstehenden Körper wird erst erörtert werden können, nachdem im

II. Abschnitt.

Die durch Umsetzung von Alkalivanadaten und Alkalimolybdaten entstehenden Alkalivanadinmolybdate

besprochen worden ist.

Gibbs erwähnt in seiner Arbeit:

»Vanadio-molybdates are also formed when solutions of alkaline vanadates and molybdates are heated together, and more readily, when an excess of acid is present. The mixed solution then assumes at once a deep orange-red color«.

und Liebert sagt:

»Man bringt Lösungen von Ammoniumvanadat und Ammoniummolybdat zusammen und erhitzt. Die bis dahin farblose Lösung färbt sich intensiv gelb und scheidet nach dem Eindampfen oder Stehen über Schwefelsäure das Milch'sche Salz [2]) aus, während aus der Mutterlauge wieder saure Ammonvanandate entstehen«.

Da aber im Vorstehenden gezeigt ist, dass zwei äusserlich kaum zu unterscheidende, in ihrer Zusammensetzung ganz verschiedene

---

[1]) Als in analoger Weise 1 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. $NaVO_3$ zur Einwirkung gelangte, bildeten sich bei der Konzentration der gelbroten Lösung lediglich Krystalle von saurem Natriumvanadat $2\,Na_2O,\ 3\,V_2O_5,\ 16$ aq.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	pCt.	pCt. im Mittel	Molekularverhältnis		Berechnet für $2\,Na_2N,\ 3V_2O_5,\ 16\,H_2O$
0.9608	0.1258 Na_2O	13.09	13.09 Na_2O	0.21	2	12.93 Na_2O
0.2076	0.11866 V_2O_5	57.16	59.20 V_2O_5	0.314	3	57.05 V_2O_5
0.2110	0.12075 V_2O_5	57.23				
0.7313	0.2158 H_2O	29.51	29.51 H_2O	1.64	16	30.20 $16H_2O$

Aus der eingedampften Mutterlauge schied sich bei Syrupkonsistenz ein Brei gelber, goldglänzer Schuppen aus; dieselben konnten wegen ihrer enormen Löslichkeit nicht gereinigt und analysiert werden.

[2]) D. i. die Verbindung $3\,(NH_4)_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 4\,MoO_3\ 7$ aq.

Körper $3(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$, $4MoO_3$ und $5(NH_4)_2O$, $4V_2O_5$, $6MoO_3$ existieren, musste das Verhalten von Alkalivanadaten und Alkalimolybdaten zu einander näher untersucht werden. —

Normale Salze beider Säuren wirken überhaupt nicht auf einander ein, wohl aber saure Molybdate und normale Vanadate.

A. Wechselwirkung zwischen 2 Mol. NH_4VO_3 und 1 Mol. $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3 + 4$ aq.

Trägt man in die Lösung von 234 g Ammoniumvanadat auf dem Wasserbade die berechnete Menge pulverisierten Ammoniumparamolybdats ein, so geht dieses leicht in Lösung; die Flüssigkeit färbt sich zunächst intensiv rot, und wird bei fortgesetztem Eintragen des Molybdates hellgelb. Beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure bildet sich eine reichliche Abscheidung sehr schwach gelblicher, derber Nadeln, welche grösstenteils in Gruppen angeordnet sind.

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	= pCt.	pCt. im Mittel		
0.9372	0.09578 $(NH_4)_2O$	10.22			
0.9808	0.09916 $(NH_4)_2O$	10.11	10.40 $(NH_4)_2O$	0.20	2
0.9144*	0.09811 $(NH_4)_2O$	10.72			
0.9018*	0.09532 $(NH_4)_2O$	10.57			
0.2147	0.03931 V_2O_5	18.31			
0.2007	0.03699 V_2O_5	18.43	18.26 V_2O_5	0.1	1
0.2236*	0.04046 V_2O_5	18.09			
0.2171*	0.03951 V_2O_5	18.20			
0.2147	0.1223 MoO_3	56.97			
0.2007	0.1140 MoO_3	56.80	56.94 MoO_3	0.395	4
0.2236*	0.12758 MoO_3	57.06			
0.2171*	0.12357 MoO_3	56.92			
			14.40 H_2O		8

Anm. Die mit * bezeichneten Werte stammen aus einem zweiten, bei der Wiederholung des Versuches erhaltenen Präparat.

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

$$2(NH_4)_2O,\ 1V_2O_5,\ 4MoO_3,\ 8\ aq.$$

	Berechnet	Gefunden				
$(NH_4)_2O$	10.34	10.22	10.11	10.72	10.57	pCt.
V_2O_5	18.12	18.31	18.43	18.09	18.20	»
MoO_3	57.83	56.97	56.80	57.06	56.92	»
H_2O	14.31	14.40				»

Aus der Mutterlauge bilden sich bei weiterem Stehen weisse, nadelförmige Krystalle:

Angewandte Substanz	Gefunden			Molekularverhältnis	
	g	= pCt.	pCt. im Mittel		
0.9315	0.1176 $(NH_4)_2O$	12.63	12.63 $(NH_4)_2O$	0.241	2
0.2156	0.04786 V_2O_5	22.19	23.23 V_2O_5	0.122	1
0.2318	0.05162 V_2O_5	22.27			
0.2156	0.1120 MoO_3	51.97	51.89 MoO_3	0.36	3
0.2318	0.12007 MoO_3	51.80			
			13.25 H_2O	0.73	6

Der Verbindung kommt demnach die Formel

$$2\,(NH_4)_2O,\ 1\,V_2O_5,\ 3\,MoO_3,\ 6\,aq$$

zu.

	Berechnet	Gefunden		
$(NH_4)_2O$	12.59	12.63		pCt.
V_2O_5	22.07	22.19	22.27	»
MoO_3	52.27	51.97	51.80	»
H_2O	13.07	13.25		»

Aus der Lösung entweicht nun beim weiteren Einengen Ammoniak, und es krystallisiert lediglich das Salz

$$3(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3,\ 4\,aq$$

wieder aus. —

Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass der Verlauf der Reaktion ein derartiger ist, dass dem Vanadat zunächst Basis entzogen, und basisches Molybdat gebildet wird.

Nun sind basischere Ammoniumsalze des Molybdäntrioxyds als das Parasalz nicht aus diesem selbst und einem Ueberschuss von Ammoniak zu erhalten, verwandeln sich vielmehr in das Parasalz zurück; das Auftreten des Ammoniaks zeigt also, dass auch hier die Reaktion im genannten Sinne verläuft.

Lässt man dagegen

B. Die Wechselwirkung zwischen 4 Mol. Ammoniumvanadat und 1 Mol. Ammoniumparamolybdat

vor sich gehen, setzt also zu 11.7 g Ammoniumvanadat 30.9 g Ammoniumparamolybdat zu, so scheidet sich aus der gelbroten Flüssigkeit

nach dem Einengen auf dem Wasserbade ein Anschuss weisser feiner Nadeln der soeben beschriebenen Verbindung

$$2(NH_4)_2O,\ V_2O_5,\ 3MoO_3,\ 6aq$$

aus.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für
	g	= pCt.	pCt. im Mittel	
0.9273	0.1187 $(NH_4)_2O$	12.80	12.76 $(NH_4)_2O$	12.59 $2(NH_4)_2O$
0.0604	0.13488 $(NH_4)_2O$	12.72		
0.2247	0.04992 V_2O_5	22.22	22.26 V_2O_5	22.07 V_2O_5
0.2310	0.05153 V_2O_5	22.31		
0.2247	0.1170 MoO_3	52.07	52.04 MoO_3	52.27 $3MoO_3$
0.2310	0.12014 MoO_3	52 01		
			12.94 H_2O	13.07 6 aq

Aus der Mutterlauge bildet sich wieder Ammoniumbivanadat

$$(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ 4aq.$$

C. Einwirkung von 2 Mol. Natriumvanadat auf 1 Mol. Natriumparamolybdat.

In einer Lösung von Natriumvanadat wurde die berechnete Menge von Natriummolybdat eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit wieder gelb färbte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade ergab sie bei sehr starker Konzentration einen dicken Brei gelblich weisser Krystalle, die genau so aussahen, wie das aus dem Versuch

$$(NH_4)_2O,\ V_2O_5 + [3(NH_4)_2O,\ 7MoO_3,\ 4aq]$$

zuerst erhaltene Produkt. Da aber sowohl das Absaugen dieses Körpers, als auch bei seiner enormen Löslichkeit ein Auswaschen auf Thon unmöglich war, musste auf eine direkte Analyse verzichtet werden.

Deswegen wurde das Salz nicht aus der Mutterlauge isoliert, sondern mit dieser zusammen wieder in Lösung gebracht, und ein Teil mit Ammoniumchlorid, ein anderer mit Kaliumchlorid umgesetzt.

a) Umsetzung mit Ammoniumchlorid.

Aus der zunächst klaren Flüssigkeit schieden sich bald schöne rötlich gelbe Krystalle aus, welche die Zusammensetzung

$$5(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ 12MoO_3$$

besitzen.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für
	g	pCt.	pCt. im Mittel	
0.6800	0.06885 $(NH_4)_2O$	10.13	10.17 $(NH_4)_2O$	10.27 5 $(NH_4)_2O$
0.8143	0.08306 $(NH_4)_2O$	10.20		
0.1918	0.02782 V_2O_5	14.50	14.56 V_2O_5	14.40 2 V_2O_5
0.2082	0.03044 V_2O_5	14.62		
0.1918	0.1316 MoO_3	68.61	68.67 MoO_3	68.23 12 MoO_3
0.2082	0.1431 MoO_3	68.73		
			6.60 H_2O	7.10 5 H_2O

Weitere Produkte konnten aus der Mutterlauge nicht isoliert werden.

b) Umsetzung mit Kaliumchlorid.

Hier bildet sich in derselben Weise zunächst die entsprechende Kaliumverbindung

5 K_2O, 2 V_2O_5, 12 MoO_3, 12 aq.

Angewandte Substanz	Gefunden			Berechnet für
	g	pCt.	pCt. im Mittel	
0.8674	0.14875 K_2O	17.15	17.22 K_2O	16.91 5 K_2O
1.1461	0.1982 K_2O	17.29		
0.2272	0.03031 V_2O_5	13.34	13.43 V_2O_5	13.13 2 V_2O_5
0.2300	0.03109 V_2O_5	13.52		
0.2272	0.13893 MoO_3	62.03	61.97 MoO_3	62.19 12 MoO_3
0.2300	0.1424 MoO_3	61.91		
			7.38 H_2O	7.77 12 H_2O

Aus der hellgelben Mutterlauge dieses Salzes schieden sich schöne, hellgelbe Krystalle aus.

Ihre Analyse führte zu folgenden Werten:

Angewandte Substanz	Gefunden				
	g	pCt.	pCt. im Mittel		
1.0624	0.0393 K_2O	3.69	3.69 K_2O	0.039	1 K_2O
1.0624	0.0937 Na_2O	8.82	8.82 Na_2O	0.142	4 Na_2O
0.2407	0.03252 V_2O	13.51	13.54 V_2O_5	0.0742	2 V_2O_5
0.2038	0.02767 V_2O_5	13.58			
0.2407	0.1502 MoO_3	62.41	62.46 MoO_3	0.434	12 MoO_3
0.2038	0.12699 MoO_3	62.31			
			11.49 H_2O	0.64	18 aq

Der Körper hat also die Zusammensetzung:

K_2O, 4 Na_2O, 2 V_2O_5, 12 MoO_3, 18 aq

	Berechnet	Gefunden		
K_2O	3.41	3.69		pCt.
Na_2O	8.99	8.82		»
V_2O_5	13.22	13.51	13.58	»
MoO_3	62.64	62.41	62.31	»
H_2O	11.74	11.49		»

D. Einwirkung von 2 Mol. Kaliumvanadat auf 1 Mol. Kaliumparamolybdat.

Es ist deswegen von besonderem Interesse, die Einwirkung der beiden genannten Stoffe auf einander zu verfolgen, weil sich hierbei nicht nur an der Farbe beobachten lässt, dass das saure Molybdat dem normalen Vanadat Basis entzieht.

Das Kaliumsalz, 3 K_2O, 7 MoO_3, 4 H_2O löst sich nämlich nicht in Wasser, sondern zerfällt damit im Sinne der Gleichung:

$$3\,K_2O,\ 7\,MoO_3 = 2(K_2O,\ 3\,MoO_3) + K_2MoO_4\ ^1).$$

Das entstandene Trimolybdat bildet eine weisse wollige Masse, welche die Flüssigkeit steif wie eine Gallerte macht und auch beim andauernden Kochen der Komponenten nicht wieder in Lösung geht.

Setzt man nun zu derselben die berechnete Menge der Lösung des normalen Kaliumvanadates, so verschwindet bei andauerndem Erwärmen die Trübung mehr und mehr, und in demselben Maasse färbt sich die Flüssigkeit gelber bis schliesslich eine klare Lösung erhalten wird.

Aus derselben krystallisieren rötlich gelbe prismatische Krystalle, welche die Zusammensetzung:

$$3\,K_2O,\ V_2O_5,\ 6\,MoO_3 + 5\,H_2O$$

haben. Analyse:

Angewandte Substanz	Gefunden g	in pCt.	Mittel	Molekular-Verhältnis	Berechnet für
0.9362	0.1833 K_2O	19.58 K_2O	19.58	0.21	19.90 3 K_2O
0.3812	0.0515 V_2O_5	13.51 V_2O_5	13.55	0.07	12.86 V_2O_5
0.4092	0.05561 V_2O_5	13.59 V_2O_5			
0.3812	0.23184 MoO_3	60.82 MoO_3	60.96	0.42	60.91 6 MoO_3
0.4092	0.2500 MoO_3	61.11 MoO_3			
1.2961	0.0814 H_2O	6.04 H_2O	6.04	0.34	6.34 5 H_2O
			100.13		

[1]) cfr. Gmelin-Kraut II, **2**, 202.

Bei weiterem Eindampfen entfärbt sich schliesslich die Mutterlauge, und reagiert dann stark alkalisch, ein Beweis, dass auch hier die Reaktion in genanntem Sinne verlaufen ist.

Sie enthält noch Vanadat neben Molybdat. Säuert man sie mit verdünnter Essigsäure an, so fällt sofort wieder eine gelbe Verbindung aus, was nicht eintreten konnte, solange die Flüssigkeit alkalisch reagierte.

Bei der Einwirkung von normalen Vanadaten auf Paramolybdate ergiebt sich also Folgendes:

Auf einander einwirkende Körper	Entstehende Produkte			
$2KVO_3 + 3K_2O$, $7MoO_3$	$3K_2O, V_2O_5$, $6MoO_3 + 5H_2O$			
$2NH_4VO_3 +$ $3(NH_4)_2O, 7MoO_3$		$2(NH_4)_2O, V_2O_5$, $4MoO_3 + 8aq$	$2(NH_4)_2O, V_2O_5$, $3MoO_3 + 6aq$	
$4NH_4VO_3 +$ $3(NH_4)_2O, 7MoO_3$			$2(NH_4)_2O, V_2O_5$, $3MoO_3 + 6aq$	
Lösung von $2NaVO_3 + 3Na_2O, 7MoO_3$ $+NH_4Cl$				$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5$, $12MoO_3 + 5aq$
Lösung von $2NaVO_3 + 3Na_2O, 7MoO_3$ $+KCl$				$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$ $+ 12aq$
Lösung von $2NaVO_3 + 3Na_2O, 7MoO_3$ $+KCl$				$4K_2O$ Na_2O } $2V_2O_5, 12MoO_3$ $+ 18aq$

Auch hier sieht man also deutlich wie ceteris paribus Mengenverhältnisse und Natur der Basis auf die Zusammensetzung des entstehenden Körpers von Einfluss sind.

☞ Die hier beschriebenen Körper, welche sämtlich entweder durch Einwirkung von weniger als ein Molekül Molybdäntrioxyd oder durch Wechselwirkung zwischen Vanadaten und sauren Molybdaten entstehen, mögen zunächst wieder so geordnet aufgeführt werden, dass die Formeln auf 1 Mol. Vanadinpentoxyd bezogen erscheinen.

	No.	Formel	R =	Verhältnis Basis	V_2O_5	MoO_3
Entstanden aus Vanadat + MoO_3	1	R_2O, V_2O_5, MO_3	Ba	1	1	1
	2	$4R_2O, 3V_2O_5, 5MoO_3$	K, NH_4 Ba	1.33	1	1.67
	2	$5R_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3$	NH_4 Ba	1.25	1	1.5
	4	$3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$	K NH_4	1.5	1	2
Molybdat + Vanadat	5	$2R_2O, V_2O_5, 3MoO_3$	NH_4	2	1	3
	6	$2R_2O, V_2O_5, 4MoO_3$	NH_4	2	1	4
	7	$5R_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$	K, NH_4	2.5	1	6
	8	$3R_2O, V_2O_5, 6MoO_3$	K	3	1	6

Eine bestimmte Abhängigkeit zwischen den einzelnen Zahlen lässt sich hier nicht erkennen, wohl aber fällt sofort bei einem Vergleich mit der Seite 42 für die Alkalivanadiummolybdate angegebenen Tabelle auf, dass bei der gleichen Anzahl von Molekülen Molybdäntrioxyd der Gehalt an Basis fast durchweg reicher ist: Schlüsse auf die Beschaffenheit dieser, somit basisreicheren, Verbindungen lassen sich jedoch hieraus nicht ziehen.

Ganz überraschend einfach erscheint jedoch die Beziehung zwischen diesen nach den verschiedenartigsten Verhältnissen zusammengesetzten Körpern, wenn man die Formeln derselben ähnlich wie dies bereits für die Verbindung $3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$ geschehen ist [1]), auflöst.

Wir theilen sie zu diesem Zwecke in zwei Gruppen und erhalten

Gruppe I

Bildungsweise	Formel	Aufgelöste Formel	Verhältnis Divanadat	Dimolybdat
Vanadat + MoO_3	R_2O, V_2O_5, MoO_3	$R_2O, 2V_2O_5 + R_2O, 2MoO_3$	1	1
	$5R_2O, 4V_2O_5, 6MoO_3$	$2(R_2O, 2V_2O_5) + 3(R_2O, 2MoO_3)$	1	1.5
	$4R_2O, 3V_2O_5, 5MoO_3$	$3(R_2O, 2V_2O_5) + 5(R_2O, 2MoO_3)$	1	1.67
	$3R_2O, 2V_2O_5, 4MoO_3$	$R_2O, 2V_2O_5 + 2(R_2O, 2MoO_3)$	1	2
Vanadat + Molybdat	$2R_2O, V_2O_5, 3MoO_3$	$R_2O, 2V_2O_5 + 3(R_2O, 2MoO_3)$	1	3

[1]) Siehe Seite 28.

Die Bildungsweise sämtlicher genannter Körper lässt ohne weiteres eine Auffassung als Verbindung von Divanadat und Dimolybdat zu: die vier ersten entstehen ja aus Vanadat und Molybdäntrioxyd, wobei etwa im Sinne der Gleichung:

$$5\,(R_2O,\,V_2O_5) + 2\,MoO_3 = R_2O,\,2\,V_2O_5 + R_2O,\,2\,MoO_3.$$

Gelegenheit zur Bildung der beiden Componenten gegeben ist, der letztere aus Paramolybdat und Vanadat, wobei gleichfalls die Reaktion wie folgt verlaufen kann:

$$5\,R_2O,\,12\,MoO_3 + 2\,[R_2O,\,V_2O_5] = 6\,[R_2O,\,2\,MoO_3] + R_2O,\,2\,V_2O_5.$$

Sie lassen sich, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, mit Leichtigkeit atomistisch auffassen:

Analysenergebnis	Aufgelöste Formel	Konstitutionsformel
$R_2O,\,V_2O_5,\,MoO_3$	$R_2O,\,2\,V_2O_5 + R_2O,\,2\,MoO_3$	I. $O_2Mo<^{OR}_{OV_2O_4.OR}$
$3\,R_2O,\,2\,V_2O_4,\,4\,MoO_3$	$R_2O,\,2\,V_2O_5 + 2\,(R_2O,\,2\,MoO_3)$	II. $HO-O-Mo<^{OR}_{OMoO_2.OR}$ oder $OV_2O_4.OR$; $(RO.MoO_2O)(RO.V_2O_4O)O>Mo-O-Mo<^{OR}_{OMoO_2.OR}$ $OV_2O_4.OR$ O
$2\,R_2O,\,V_2O_5,\,3\,MoO_3$	$R_2O,\,2\,V_2O_5 + 3\,(R_2O,\,2\,MoO_3)$	III. $OMo<^{OR}_{(OMoO_2.OR)_2}$ OV_2O_4-OR
$5\,R_2O,\,4\,V_2O_5,\,6\,MoO_3$	$2\,(R_2O,\,2\,V_2O_5) + 3\,(R_2O,\,2\,MoO_3)$	IV. $HOMo<^{OR}_{(OMoO_2.OR)_2}$ oder $(OV_2O_4.OR)_2$; $2(RO.MoO_2O)2(RO.V_2O_4O)>Mo-O-Mo<^{OR}_{(OMoO_2.OR)_2}$ $(OV_2O_4.OR)_2$
$4\,R_2O,\,3\,V_2O_5,\,MoO_3$	$3\,(R_2O,\,2\,V_2O_5) + 5\,(R_2O,\,2\,MoO_3$	II. + IV. $RO.MoO_2O(RO.V_2O_4O)RO>O=Mo-O-Mo<^{(OMoO_2.OR)_2}_{(OV_2O_4.OR)_2}$ OR

Sie erscheinen somit sämtlich als Kondensationsprodukte von Bivanadat mit Dimolybdat.

Gruppe II.

Von den hierher gehörenden Verbindungen, die bei der Einwirkung des Paramolybdates auf normales Vanadat entstehen, können zwei als Derivate des Paramolybdates aufgefasst werden. Es ist

Analysenergebnis	Aufgelöste Formel	Konstitutionsformel
$3\,R_2O, V_2O_5, 6\,MoO_3$	$R_2O, 2\,V_2O_5 + 5\,R_2O, 12\,MoO_3$	$Mo\begin{matrix}(O\,MoO_2\,.\,OR)_5\\ O\,V_2O_4\,.\,OR\end{matrix}$ [1]
$2\,R_2O, V_2O_5, 4\,MoO_3$	$R_2O, 3\,V_2O_5 + 5\,R_2O, 12\,MoO_3$	$Mo\begin{matrix}(O\,MoO_2\,.\,OR)_5\\ O\,V_2O_5\,.\,OR\end{matrix}$

Der letzte Körper, der noch zu besprechen bleibt, hat die Zusammensetzung $5\,R_2O,\ 2\,V_2O_5,\ 12\,MoO_3$, entspricht also vollständig der gelben Alkalivanadiumverbindung, aber er unterscheidet sich so vollständig von ihr durch die gleich zu besprechenden Reaktionen und die mehr ins Rötliche ziehende Farbe, dass man die Konstitution beider, die somit isomer sind, nur wie folgt ausdrücken kann:

Alkalivanadiummolybdat

$$Mo\begin{matrix}(O\,MoO_2\,.\,OR)_5\\ O\,V_2O_4\,.\,OH\end{matrix}$$

Alkalivanadinmolybdat

$$Mo\begin{matrix}O\,MoO_2\,.\,OH\\ (OMoO_2\,.\,OR)_4\\ O\,V_2O_4\,.\,OR\end{matrix}$$ [2]

Sämmtliche Verbindungen dieser beiden Gruppen unterscheiden sich demnach dadurch von den Alkalivanadinmolybdaten, dass in ihnen Kondensationsprodukte von Vanadaten mit Molybdaten vorliegen, der Vanadinsäurerest also an Basis gebunden ist, d. h. sauren Charakter besitzt.

In ihren Eigenschaften kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass Zusatz von Säure zu ihrer Lösung sofort gelbe Verbindungen entstehen — weil eben Basis entzogen wird, und für ihre Charakteristik besonders wichtig ist das folgende Verhalten sämtlicher Körper — auch des zuletzt besprochenen: Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser zuerst mit schwach gelber Farbe auf [3]). Bei längerem Stehen wird diese Lösung rötlich, um beim Kochen die intensiv rote Farbe der

[1]) Auch der durch Umkrystallisation der Vanadiumverbindung erhaltene Körper $3\,BaO, 2\,V_2O_5, 6\,MoO_3$ (s. S. 40) gehört hierher.

[2]) Aehnlich liegen vielleicht die Verhältnisse für die Verbindungsform $2\,R_2O, 1\,V_2O_5, 3\,MoO_3$, welche Seite 40 als Alkalivanadiumverbindung besprochen ist.

[3]) Die Vanadiumverbindungen sind schwer löslich; ihre beim Kochen mit Wasser entstehende gelbliche Lösung giebt die Verbindungen nicht zurück.

sauren Vanadate anzunehmen, die darauf beim Abkühlen wieder verschwindet und in Hellgelb übergeht [1]). Daraus ist deutlich zu ersehen, dass ein Zerfall in saures Vanadat und Molybdat eintritt, wie dies bei Annahme obiger Konstitutionsformeln selbstverständlich ist.

[1]) Aus der Lösung ist ein Kondensationsprodukt wieder zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1894 bis Ostern 1895 im »Wissenschaftlich chemischen Laboratorium Berlin N. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Privatdozenten Dr. C. Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit, und seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben bestens zu danken.

Thesen.

I.

Die blaue Jodstärke ist eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke.

II.

Die Wärmetönung ist kein Maass für die Affinität.

III.

Die Chinone sind nicht als Superoxyde, sondern als Diketone aufzufassen.

Alkalivanadiumverbindunge

entstehen aus den bei Einwirkung von 1 oder mehr Mol. MoO_3 auf normale V
die stark saure Vanadate und stark saure Molybdate ent

Reagierende Körper		Reaktionsprodukte				
		Vanadate	$2R_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3$	$5R_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3$	$R_2O, V_2O_5, 3MoO_3$	$2R_2O,$
1 Mol. KVO_3 + $1^1/_2$ Mol. MoO_3			$2K_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3 + 10aq$	$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 12aq$		
1 Mol. NH_4VO_3 + $1^1/_2$ Mol. MoO_3			$2(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 5MoO_3$	$5(NH_4)_2O, 2V_2H_5, 12MoO_3$		
1 Mol. KVO_3 + 1 MoO_3				$5K_2O, 2V_2O_5, 12MoO_3 + 12aq$	$K_2O, V_2H_5, 3MoO_3 + 15H_2O$	
1 $NaVO_3$ + 1 MoO_3		$2Na_2O, 3V_2O_5, 16aq$				$2Na_2C$ $6MoC$
1 NH_4VO_3 + 1 MoO_3		$(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4H_2O$			$(NH_4)_2O, V_2H_5, 3MoO_3 + 17aq$	
Die aus $NH_4VO_3 + MoO_3$ gebildete Lösung wird umgesetzt mit	KCl					$2K_2O$ $6Mc$
	NaCl				$^1/_2Na_2O$ $^1/_2(NH_4)_2O$ $V_2H_5, 3MoO_3 + 6aq$	
	$BaCl_2$					

e gebildeten Lösungen,

		$7R_2O, 3V_2O_5, 18MoO_3$	$2R_2O, V_2O_5, 3MoO_3$
aq			
aq			
		$7BaO, 3V_2O_5, 18MoO_3 + 36aq$	$(NH_4)_2O$, $BaO, V_2O_5, 3MoO_3 + 6aq$

a) aus den bei Einwirkung von weniger
entstehenden, so

Reagierende Körper		Reaktionspr		
		Vanadate	R_2O, V_2O_5, MoO_3	$4R_2O$, $3V_2O_5, 5MoO$
$NH_4VO_3 + 1/4$ Mol. MoO_3				
$NH_4VO_3 + 1/2$ Mol. MoO_3		saures Vanadat		
Umsetzung der nicht zur Krystallisation gebrachten Lösung NH_4VO_3 mit $+ 1/2$ Mol. MoO_3 mit	$BaCl_2$ im Ueberschuss	$3BaO, 5V_2O_5 + 19aq$	BaO, V_2O_5, MoO_3	
	$BaCl_2$ nicht im Ueberschuss	$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4aq$		$3(NH_4)_2O, BaO, 3V_2O$ $5MoO$
	KCl	$V_2O_5, (NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 8aq$		$3K_2O, (NH_4)_2$ $3V_2O_5, 5MoO_3$ $+ 9$
$NH_4VO_3 + 3/4$ Mol. MoO_3		$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4aq$		
$KVO_3 + 1/2$ Mol. MoO_3		$(NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4aq$		

Alkalivanadinverbindungen

entstehen

ls 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. normales Vanadat
ch sauren Lösungen.

dukte		Verhalten bei	
$3R_2O$, $2V_2O_5$,$4MoO_3$	$5R_2O$, $4V_2O_5$,$6MoO_3$	Umsetzung mit KCl	Umkrystallisieren
	$5(NH_4)_2O$, $4V_2O_5$,$6MoO_3$ + 14 aq	$3K_2O$, $2V_2O_5$,$4MoO_3$ + 7 aq	$3(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$,$4MoO_3$ + 7 aq
	$5(NH_4)_2O$, $4V_2O_5$,$6MoO_3$ + 12 aq		
	$5BaO$, $4V_2O_5$, $6MoO_3$ + 2aq		
$2K_2O$, $(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$, $4MoO_3$ + 5 aq	→		$3K_2O$, $2V_2O_5$, $4MoO_3$ + 7 aq
$3(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$,$4MoO_3$ + x aq		$3K_2O$, $2V_2O_5$, $4MoO_3$ + 7 aq	$3(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$, $4MoO_3$ + 7 aq
$3K_2O$, $2V_2O_5$,$4MoO_3$ + 9 aq			

b) aus Paramolybdaten und normalen Vanadaten.

Reagierende Körper		Reaktionsprodukte				
		Vanadate	$3R_2O$, V_2O_5, $6MoO_3$	$2R_2O$, V_2O_5, $4MoO_3$	$2R_2O$, V_2O_5, $3MoO_3$	$5R_2O$, $2V_2O_5$, $12MoO_3$
$2KVO_3$ + 1 ($3K_2O$, $7MoO_3$)			$3K_2O$, V_2O_5, $6MoO_3$ + $5H_2O$			
$2NH_4VO_3$ + 1 [$3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$]				$2(NH_4)_2O$, $1V_2O_5$,$4MoO_3$ + $8H_2O$	$2(NH_4)_2O$, V_2O_5, $3MoO_3$ + 6 aq	
$4NH_4VO_3$ + 1 [$3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$]		saures Vanadat			$2(NH_4)_2O$, V_2O_5, $3MoO_3$ + 6 aq	
$2NaVO_3$ + 1 Mol. ($3Na_2O$, $7MoO_3$) umgesetzt mit	NH_4Cl					$5(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$, $12MoO_3$ + 5 aq
	KCl					$5K_2O$, $2V_2O_5$, $12MoO_3$ + 12 aq; $4K_2O$ / Na_2O } $2V_2O_5$, $12MoO_3$ + 15 aq

Vita.

Natus sum ego, Johannes Euler in urbe Augusta Vindelicorum die XV mensis Februarii MDCCCLXXIII patre Rigas, matre Gabriele e gente Furtner, quos vivos magnopere laetor.

Primis litterarum elementis imbutus gymnasia Monachii, Würzburgi, Ulmae, frequentavi.

Maturitatis testimonium anno MDCCCLXXXXI adeptus sum. Deinde inter cives academicos Almae Matris Ludovicae Maximilianae Monachensis receptus per quattuor semestria rebus philosophicis, maxime chemicis operam dedi. Tum Berolinum me contuli, ubi in Universitate Friderica Guilelma studia philosophica persecutus sum.

Viros audivi clarissimos:

Monachii: v. Baeyer, v. Braunmühl, Lommel, Krüss (†), Schmidkunz.

Berolini: Fischer, Landolt, Kundt (†), Du Bois-Reymond, Klein, Warburg, Paulsen, Jahn, Friedheim, Freund, Gabriel, Gizycki, Rimbach.

Omnibus his viris optime de me meritis gratias maximas ago.